
RECHERCHES

sur l'influence des groupes méthylés
sur les propriétés tinctoriales de quelques colorants
basiques de la série de la rosaniline

PAR

Alexandre KOLENEW

Le présent travail fut commencé en été 1905 à l'Institut de chimie N° II de la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg, sur l'instigation et sous la direction de M. le Dr J. Bielecki, actuellement Directeur du laboratoire de chimie du musée industriel et agricole de Varsovie, et terminé en été 1906.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici mes plus chaleureux remerciements et ma plus profonde reconnaissance à M. le Dr J. Bielecki, tant pour ses conseils que pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté.

ALEXANDRE KOLENEW.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

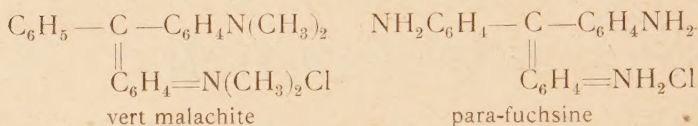
https://archive.org/details/IA41545315_0010

INTRODUCTION

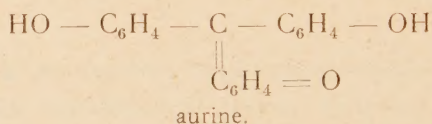
Le triphénylméthane, tout comme ses analogues, peut être considéré comme la substance mère d'une série de matières colorantes qui ont acquis une importance technique considérable, par suite de l'éclat des nuances qu'elles fournissent et de leur grande affinité pour les fibres textiles. Ils offrent aussi un grand intérêt scientifique, puisque la question de leur constitution a suscité une quantité énorme de travaux et de recherches dont la science tire constamment profit.

L'histoire des matières colorantes dérivées du triphénylméthane remonte, pour ainsi dire, à l'époque de la découverte des premiers colorants synthétiques, à l'année 1856, où Natanson observa la formation du rouge d'aniline et où Perkin découvrit la mauvéine. Ces découvertes amenèrent simultanément en Angleterre et en France la création d'une nouvelle industrie, celle des matières colorantes. On peut diviser les matières colorantes dérivées du triphénylméthane en trois groupes :

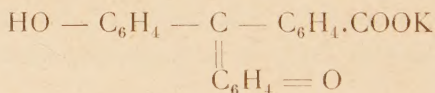
1° Le groupe du vert malachite et de la fuchsine, qui embrasse des combinaisons basiques, p. ex. :



2° Le groupe de l'aurine, auquel appartiennent des combinaisons phénoliques, p. ex. :



3° Le groupe des phtaléines dont les représentants contiennent simultanément des groupes oxhydryles phénoliques et carboxylés, p. ex. :



le sel potassique du phénol-phtaléine.

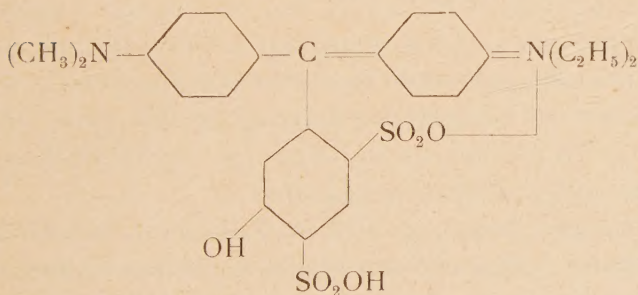
Le premier de ces trois groupes renferme le plus grand nombre de représentants, et il est, au point de vue pratique, le plus important. C'est dans cette classe de couleurs, dérivées du triphénylméthane, que l'on rencontre les verts, les bleus et les violets présentant le plus d'éclat. Au point de vue tinctoriel, on les divise en deux séries :

Les colorants acides ou colorants sulfonés, et les

colorants basiques ou colorants non-sulfonés. Dans un bain neutre ou peu acide, les colorants basiques de ce groupe teignent directement les fibres animales, ainsi que le coton préalablement mordancé au tannin et à l'émétique.

Les couleurs sulfonées n'ont, en général, pas d'application sur coton et ne se fixent sur les fibres animales qu'en bain fortement acide.

Au point de vue de la stabilité vis-à-vis des alcalis, toutes ces couleurs laissent à désirer. C'est pourquoi une observation de M. Sandmeyer est d'une grande importance et marque un notable progrès dans l'industrie des matières colorantes. Il a constaté que les couleurs du groupe du bleu breveté



deviennent plus résistantes aux alcalis et plus bleues lorsqu'elles possèdent un groupe sulfoné dans la position ortho par rapport au carbone méthanique. Cette observation était contraire à ce qu'on admettait généralement autrefois, à savoir : que le groupe hydroxylé, dans la position méta par rapport au carbone

méthanique, serait la cause de la stabilité vis-à-vis des alcalis pour les couleurs du groupe du bleu breveté. L'influence du groupe sulfoné ne paraît pas être causée par la nature chimique du groupe lui-même, mais plutôt parce que la configuration quinonique du colorant est protégée stériquement contre l'action des alcalis.

L'observation de M. Sandmeyer est devenue pendant les dernières années le point de départ de nombreuses recherches et synthèses, dont le but principal était la préparation de nouveaux colorants aux éclats très vifs, s'égalisant uniformément, qui se fixeraient facilement sur les fibres et surtout qui seraient stables vis-à-vis des alcalis. Au fur et à mesure des recherches, on a trouvé que d'autres éléments et groupes tels que Cl, Br, NO₂, OH, COOH, dans la position ortho par rapport au carbone méthanique, peuvent ainsi produire une influence favorable sur la stabilité aux alcalis des couleurs produites. Il paraît même que, placé en position *ortho*, le groupe méthylé doit produire une influence analogue.

Comme le groupe CH₃ est tout à fait indifférent, il fallait admettre que c'est une cause stéréochimique qui affaiblit ou même empêche la transformation du type quinonique en carbinolique sous l'influence des alcalis.

Des recherches systématiques à cet égard n'ont pas été faites jusqu'à présent.

A l'instigation de M. le Dr Jean Bielecki et sous sa direction, j'ai entrepris des recherches afin de constater si les groupes méthylés, placés différemment par

rapport au carbone méthanique, ont une influence sur la stabilité vis-à-vis des alcalis de certaines matières colorantes dérivées du triphénylméthane.

Des deux méthodes synthétiques qui sont employées, même dans l'industrie, pour la production des matières colorantes dérivées du triphénylméthane, les plus importantes sont :

1^o La condensation d'une molécule d'aldéhyde ou d'acide avec deux molécules d'une amine ;

2^o La condensation d'un hydrol ou d'une cétone avec une molécule d'amine.

Nous avons choisi la dernière, en employant comme amines les homologues de la diméthylaniline et en nous basant sur les observations importantes qui ont été faites sur la condensation de l'hydrol avec les amines.

A. Kern ¹ a trouvé que l'hydrol, en se condensant avec les amines primaires, secondaires ou tertiaires, entre dans la position para par rapport au groupe amidogène ².

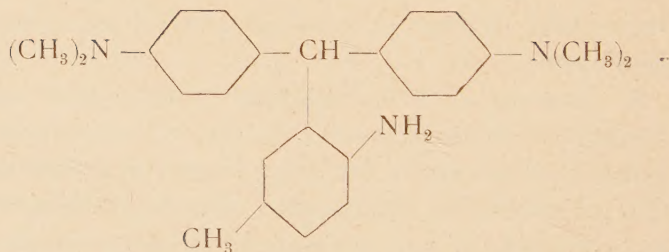
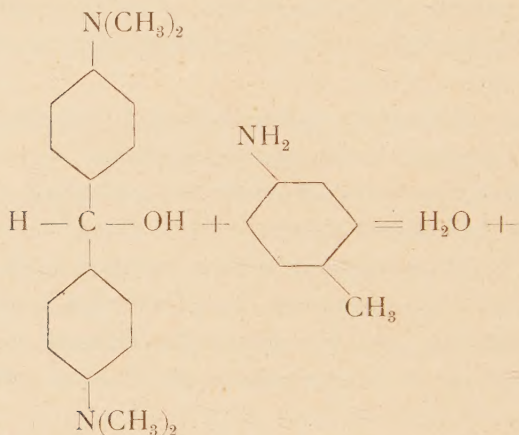
E. Noelting et M. Polonowsky ³ ont constaté que l'hydrol se condense aussi avec les amines parasubstituées, et, suivant la nature de l'agent de condensation employé, on obtient deux leucobases isomères qui conduisent, par conséquent, à deux matières colorantes isomères. Lorsqu'on effectue la condensa-

¹ Brevet allemand, 27032 (1883).

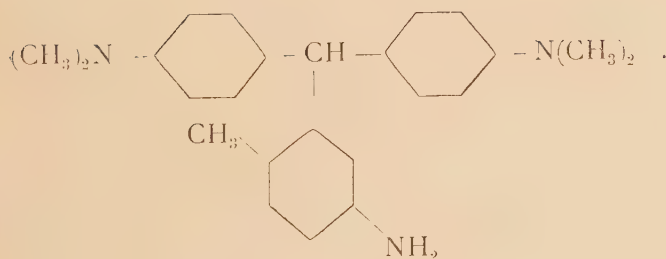
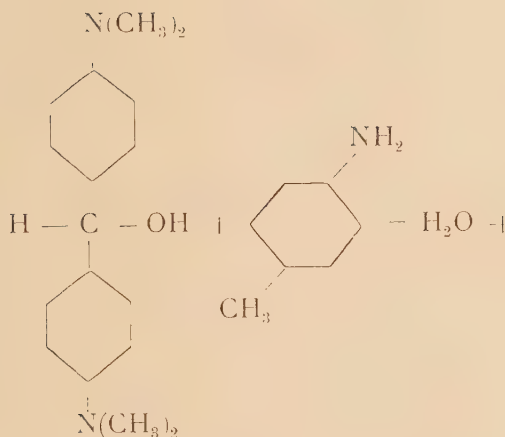
² Voir aussi O. et G. Fischer, Ber. **24**, 728.

³ Ber. **24**, 3126 (1891) ; D. R.-P. 54113 (Ber. 1891, 284 c).

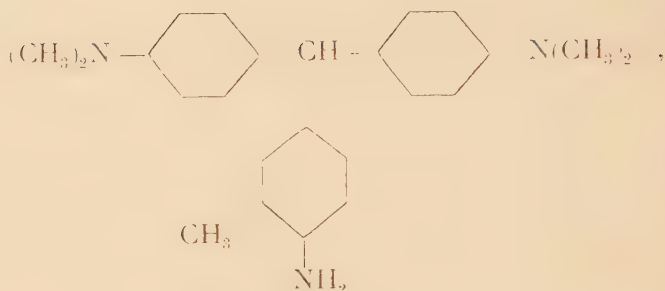
tion dans l'acide chlorhydrique dilué, l'hydrol se place dans la position *ortho* par rapport au groupe amidogène, p. ex. :



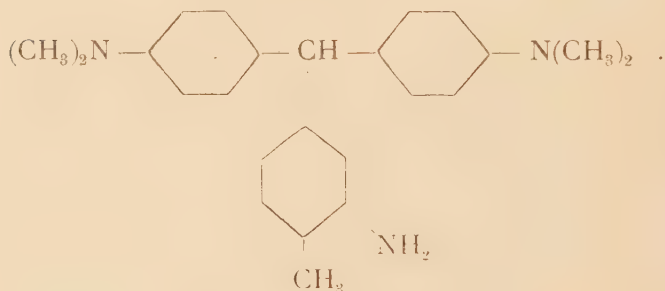
Mais en employant un grand excès d'acide sulfurique concentré comme agent de condensation, l'hydrol entre dans la position *méta* par rapport au groupe amidogène.



Une régularité analogue s'observe (pp. 28-34) lorsqu'on condense le tétraméthylamidobenzhydrol avec l'orthotoluidine. Dans l'acide chlorhydrique, c'est le groupe NH_2 qui dirige l'introduction de l'hydrol et on obtient le produit suivant :



tandis que dans l'acide sulfurique concentré qui protège le groupe amidogène, c'est le groupe CH_3 qui oriente l'entrée de l'hydrol en le plaçant dans la position *para* par rapport au groupe méthylé.



Les matières colorantes obtenues par oxydation des leucobases se distinguent nettement : les leucobases produites par condensation dans l'acide *chlorhydrique* donnent des colorants bleus-violetés qui possèdent la nuance des dérivés de la fuschine ; par contre on obtient des leucobases qui se produisent dans l'acide *sulfurique* et qui par cela même contiennent le

groupe NH_2 dans la position méta par rapport au carbone méthanique des colorants ayant une nuance plus verdâtre, ce qui indique leur parenté avec les matières colorantes du groupe du vert malachite.

Après avoir étudié la condensation de l'hydrol avec les toluidines simples et diméthylées, aussi bien dans l'acide chlorydrique que dans l'acide sulfurique, et les matières colorantes en découlant par oxydation, j'ai étendu mes recherches aux différentes xylidines, pour trouver quelle est l'influence sur les propriétés tinctoriales des matières colorantes correspondantes de deux groupes méthylés, placés différemment par rapport au carbone méthanique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE



Produits premiers

Préparation de la diméthyl-méta-toluidine au moyen du sulfate méthylique et de la méta-toluidine

On met 40 gr. de méta-toluidine fraîchement distillée (p. d'éb. 199° C) dans un ballon et on ajoute par petites portions, en remuant constamment 61 gr. ($1\frac{1}{4}$ mol.) de sulfate méthylique. La masse s'échauffant considérablement, le ballon devra être refroidi avant toute nouvelle addition de sulfate méthylique. Cette première réaction étant passée, on la parachève en chauffant pendant 3 heures au bain d'huile à 150° .

On obtient ainsi une masse sirupeuse, qu'on traite par une solution de carbonate de soude à 5 %. Pour compléter la neutralisation, on chauffe encore un peu au bain-marie.

Un entonnoir à robinet sert à séparer l'eau de la matière huileuse, qu'on soumettra à une distillation

par la vapeur d'eau, et de laquelle on extraira ensuite la base au moyen d'éther. Après avoir chassé l'éther et soumis le résidu à plusieurs distillations fractionnées, on obtient un liquide huileux jaunâtre, qui bout à 206-207° C. (d'après Wurster et Riedel¹ qui ont obtenu la même base en chauffant la m.-toluidine avec l'iodure de méthyle, elle bout à 205-215°). Je n'ai pas constaté la pression atmosphérique au moment de l'ébullition; l'opération eut lieu à Varsovie, où la pression moyenne est d'environ 745 mm.

Le rendement est de 25 gr., soit d'environ le 50 % des prévisions théoriques.

Dosage de l'azote :

0,326g gr. de substance ont donné :
29,8 cm³ N à 22,5° C. et sous 751,9 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₉H₁₃N :

10,39 % N

Trouvé :

10,22 % N

Lorsqu'on emploie un excès de sulfate méthylique, le rendement en diméthyl-m.-toluidine devient très petit.

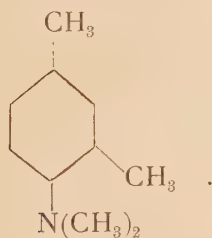
Préparation de la diméthyl-para-toluidine au moyen du sulfate méthylique.

On dissout 10 gr. de para-toluidine dans 40 cm³ de benzène en y ajoutant la quantité théorique de sulfate

¹ Ber. **12**, 1797.

méthyllique, soit 12 gr. Le tout est chauffé avec reflux au bain-marie pendant 6 heures. Il se forme deux couches claires, dont l'inférieure contient le produit de la réaction qui est neutralisé par une solution à 5 % de carbonate de soude. La neutralisation est terminée par quelque temps de chauffage au bain-marie. La base est alors extraite au moyen d'éther. Après avoir chassé l'éther, le résidu est soumis à une distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide incolore, huileux qui bout à 201-203° C. (d'après Thomsen¹ 208°.) Je n'ai pas constaté la pression atmosphérique au moment de l'ébullition ; l'opération eut lieu à Fribourg (Suisse), où la pression moyenne est d'environ 708 mm. Le rendement est de 7 gr., soit de 55 %.

Préparation de la diméthyl-1. 3. 4.-xylidine.



40 gr. de 1. 3. 4.-xylidine et 43 gr. de sulfate méthylique sont chauffés pendant une heure au bain d'huile à 200° C.

¹ Ber. **10**, 1586.

La masse pâteuse obtenue est neutralisée avec une solution à 5 % de carbonate de soude en chauffant au bain-marie. On extrait la base à l'éther et on procède comme il a été dit pour les toluidines.

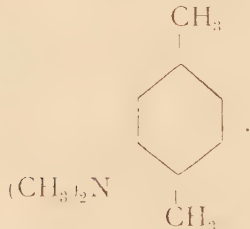
Après plusieurs distillations fractionnées on obtient de la diméthyl-1. 3. 4.-xylidine sous forme d'une huile presque incolore, qui bout à 203-205° C¹.

L'état barométrique n'a pas été constaté au moment de l'ébullition; l'opération eut lieu à Fribourg en Suisse, où la moyenne barométrique est de 708 mm.

Les auteurs cités n'indiquent pas la pression.

Le rendement est de 37 gr., soit de 66 %.

Préparation de la diméthyl-1. 4. 5.-xylidine.



Premier essai.

On chauffe 40 gr. de 1. 4. 5.-xylidine (1 mol.) et 54 gr. de sulfate méthylique (env. 1 $\frac{1}{4}$ mol.) pendant

¹ D'après A. W. Hoffmann, 203°, voir Ber. **5**, 714; d'après Baur u. Städel, 203-205°; voir Ber. **16**, 32; d'après E. Fischer u. A. Windhaus, 203°, voir Ber. **33**, 349; d'après Ch. Riegler, 203-205°, Inaug.-Diss., Bâle, 1892, p. 37.

une heure au bain d'huile à 145°. En soumettant le produit de la réaction à une distillation fractionnée, on obtient : une première fraction, 27 gr., bouillant entre 200-215° et 2° une deuxième fraction, 3 gr. bouillant entre 215°-220° C. La première fraction fut redistillée, et c'est seulement la partie passant à 205° C. qui fut analysée.

D'après Ch. Riegler ¹, la diméthyl-1. 4. 5.-xylidine bout à 201.5°, la pression n'est pas indiquée.

Je n'ai pas observé la pression atmosphérique au moment de l'ébullition ; je puis seulement dire que l'opération eut lieu à Varsovie, où la pression atmosphérique moyenne est d'environ 745 mm.

Dosage de l'azote.

0,2192 gr. de substance ont donné :
18,5 cm³ N à 21° C. et sous 752 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₁₀H₁₃N :

9,41 % N

Trouvé :

9,55 % N

Deuxième essai.

En chauffant 40 gr. de 1. 4. 5.-xylidine et 130 gr. (3 mol.) de sulfate méthylique pendant 9 1/2 heures au bain d'huile à 150-180° C., on obtient, après refroi-

¹ Ch. Riegler, Inaug.-Diss., Bâle, 1892, pp. 38 et 39..... : On chauffe en autoclave pendant 6 heures environ à 100° 60,5 gr. de paraxylidine avec 230 gr. d'iodure de méthyle et 30 gr. d'alcool méthylique.

dissement, une masse pâteuse, qu'on neutralise avec une solution à 10 % de carbonate de soude et qu'on chauffe au bain-marie pour compléter la réaction.

On extrait l'huile obtenue à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium puis soumise à la distillation. Après s'être de cette façon débarrassé de l'éther, et lorsqu'il est passé environ $1 \frac{1}{2}$ cm³ du liquide, on observe un dégagement d'anhydride sulfureux vers 191°, tandis que la masse restant dans le ballon devient solide et jaunâtre. On la dissout dans l'eau chaude et par refroidissement on obtient de fines aiguilles qui sont lavées à l'alcool et à l'éther. Recristallisées une seconde fois dans l'eau, nous arrivons à avoir de fines aiguilles blanches, soyeuses, facilement solubles dans l'eau chaude et difficilement solubles dans l'eau froide, qui commencent à se décomposer à 278° C. Le rendement est de 11 gr.

L'analyse de ce produit desséché à 130° C. a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1880 gr. de substance ont donné :

I. 0,4393 gr. de CO₂

0,152 gr. de H₂O

Trouvé :

C — 54,34 %

H — 7,73 %

- II. 0,2302 gr. de substance ont donné
0,4631 gr. de CO_2
0,1555 gr. de H_2O .

Trouvé :

C — 54,39 %

H — 7,57

En moyenne : C — 54,37 %

H — 7,65 %

Dosage de l'azote :

- I. 0,174 gr. de substance ont donné :
10,2 cm^3 N à 20° C. et sous 749,0 mm. de
pression atmosphérique.

Trouvé :

6,65 % N

- II. 0,1685 gr. de substance ont donné :
10 cm^3 N à 20° C. et sous 740,8 mm. de
pression atmosphérique.

Trouvé :

6,65 % N

Dosage du soufre :

- 0,188 gr. de substance ont donné :
0,2006 gr. de BaSO_4
= 0,0271 gr. de S.

Trouvé :

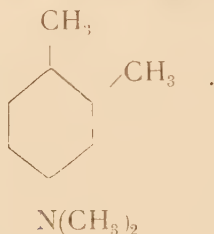
14,42 % S

Nous n'avons pas poursuivi l'étude approfondie de
ce corps, mais d'après les résultats fournis par les

analyses ci-dessus indiquées, nous croyons pouvoir en donner la formule brute que voici :



Préparation de la diméthyl-1. 2. 4.-xylidine .



Nous avons dissout 10 gr. de 1. 2. 4.-xylidine dans 40 gr. de toluène, auxquels nous avons ajouté 14 gr. (1 $\frac{1}{4}$ mol.) de sulfate méthylique. La réaction a été poursuivie au bain-marie pendant 3 heures.

Ainsi nous avons obtenu deux couches de liquide que nous avons séparé dans un entonnoir à robinet. La partie inférieure est traitée par une solution à 5 % de carbonate de soude et chauffée. Après séparation, l'huile, ainsi obtenue, est soumise à une distillation à la vapeur d'eau ; puis la diméthyl-1. 2. 4.-xylidine est extraite au moyen d'éther et rectifiée. Le produit final est un liquide huileux, jaunâtre qui bout à 225-227° C. ¹. (Je n'ai pas constaté la pression au moment de l'ébullition ; l'opération eut lieu à Varsovie, où la moyenne barométrique est d'environ 745 mm.)

¹ D'après E. Fischer et Windhaus à 232°, Ber. **33**, 350.

Le rendement est de 5.5 gr., soit de 45 $\frac{0}{0}$. L'analyse du produit redistillé (p. d'éb. 225-227°) a donné les résultats suivants :

Dosage de l'azote :

0,2138 gr. de substance ont donné :
18,6 cm³ N à 26° C. et sous 741,6 mm. de pression atmosphérique.

Calculé pour C₁₀H₁₅N :

9,41 $\frac{0}{0}$ N

Trouvé :

9,49 $\frac{0}{0}$ N

Le tableau suivant indique les points d'ébullition des bases et de leurs dérivés mono-et diméthylés.

	Bases primaires	Bases mono- méthylées	Bases diméthylées	
			Littérature	Mes observations
O. — toluidine	197-198,5°	207-208°	183°	—
m. — »	199°	206-207°	205-215° ¹	206-207° ⁶
p. — »	198°	208°	208° ²	201-203° ⁶
1. 3. 4. — Xylidine	212°	220-221,5°	203-205° ³	203-205° ⁶
1. 4. 5. — »	213-214°	225-227°	201,5° ⁴	205° ⁶
1. 2. 4. — »	226°	—	232° ⁵	225-227° ⁶

¹ Wurster u. Riedel, Ber. **12**, 1797.

² Thomsen, Ber. **10**, 1586.

³ A.-W. Hoffmann, Ber. **5**, 714; Baur u. Stadel, Ber. **16**, 32; E. Fischer u. A. Windhaus, Ber. **33**, 349; Riegler, Inaug.-Diss., Bâle, 1892, p. 37.

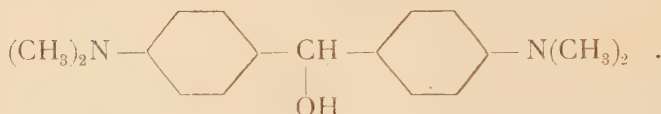
⁴ Riegler, *loc. cit.*, p. 39.

⁵ E. Fischer u. A. Windhaus, Ber. **33**, 350.

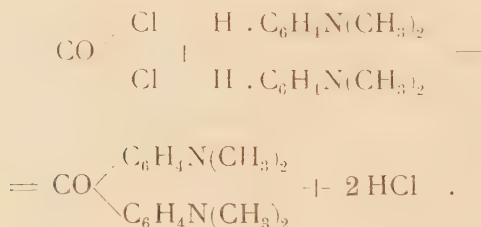
⁶ Voir pp. 17-25.

On voit qu'en général le point d'ébullition des bases secondaires est plus élevé que celui des bases primaires. Le point d'ébullition des bases tertiaires est sensiblement inférieur à celui des bases secondaires et parfois inférieur même à celui des bases primaires.

Tétraméthyl-para-diamidobenzhydrol.



En faisant agir du phosgène sur de la diméthylaniline, on obtient le tétraméthyl-diamidobenzophénone, ordinairement appelé cétone de Michler :



Le tétraméthyl-diamidobenzhydrol a été obtenu par Michler et Dupertuis¹, par réduction de la cétone au moyen de l'al amalgame de sodium, en solution alcoolique.

¹ B. 9, 1900.

On peut aussi arriver à l'hydrol d'après le brevet de la « Badische Anilin-und Sodafabrik » N° 27032, par réduction de la cétone au moyen de la poudre de zinc en solution alcaline d'alcool amylique.

Dans l'industrie, on l'obtient par oxydation directe du tétraméthyldiamidodiphénylméthane au moyen du bioxyde de plomb (PCO_2) et de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique ¹.

Un bon mode de préparation du tétraméthyldiamidobenzhydrol au laboratoire est donné par Paul Gerlinger ².

Nous avons employé la méthode suivante pour la préparation de l'hydrol.

On mélange 50 gr. de cétone du commerce dans un grand ballon avec 3 litres d'alcool à 96 % ; le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à ébullition ; à ce moment on introduit, par portions, 350 gr. d'amalgame de sodium à 3 % en continuant à chauffer pendant 3 à 4 heures. Une filtration rapide nous permet de séparer le mercure et la substance non dissoute du produit de la réaction qui est alors versé dans un excès d'eau. Par refroidissement, l'hydrol s'obtient sous forme de cristaux blancs complètement purs, qui, filtrés, lavés, séchés, présentent le point de fusion 96° C. ³. Le rendement est quantitatif.

Pour que le rendement soit bon, le sodium qui sert

¹ D. R.-P. N° 79250.

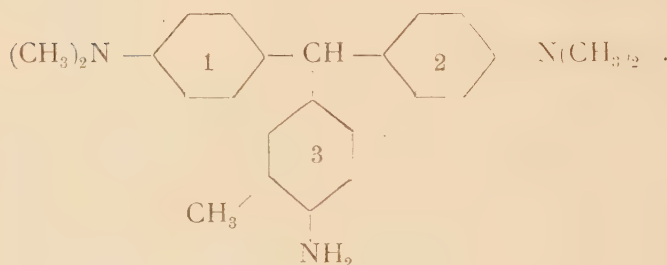
² Inaug.-Diss., Zürich, 1904, p. 27.

³ Nathanson, Müller, Ber. **22**, 1879 ; G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers, 3. A., 1900, S. 239.

à la préparation de l'amalgame doit être débarrassé de toute croûte. Le produit, s'oxydant assez rapidement à l'air, doit être conservé dans des flacons bien bouchés.

Leucobases et colorants.

4¹. 4²-Di diméthylamido -4³.-amido-5³.-méthyl-triphénylméthane.



5 gr. d'hydrol sont dissout dans 9 gr. d'acide chlorhydrique (densité 1,175) auxquels on ajoute 28 gr. d'eau. Cette solution est additionnée de 5 gr. d'o-toluidine fraîchement distillée de point d'ébullition 196°C. ; il faut prendre environ le double de la quantité théorique d'o-toluidine si l'on veut que la condensation avec l'hydrol soit complète. Au surplus, l'excès d'o-toluidine n'est pas nuisible à la réaction et peut être facilement éliminé par la vapeur d'eau.

On chauffe ce mélange d'hydrol, d'o-toluidine et d'acide chlorhydrique pendant deux heures au bain-

marie. Après ce temps, un échantillon prélevé ne donne plus la réaction caractéristique de l'hydrol qui est la suivante : une petite portion prélevée sur la masse en réaction est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide acétique glacial. S'il y a de l'hydrol libre, il se produit une coloration bleue caractéristique¹.

On verse alors le contenu du ballon dans 200 cm³ d'eau, additionnés de glace et l'on alcalinise au moyen d'ammoniaque préalablement refroidi. Après décantation le produit qui s'est déposé, est lavé à l'eau, puis traité par la vapeur d'eau pour chasser l'excès d'o-toluidine.

La leucobase est ensuite dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué, additionnée d'un peu de poudre de zinc, puis elle est précipitée de la solution filtrée par l'ammoniaque, en ayant soin de refroidir constamment le mélange. Le précipité est lavé et séché ; point de fusion 176° C. On recristallise la leucobase dans l'alcool méthylique pour obtenir ainsi un produit fusible à 184° C. La leucobase ainsi formée s'oxyde facilement à l'air et se colore en violet. Au moyen du chloranile on obtient un colorant teignant le coton préalablement mordancé au tannin en bleu-violet.

La leucobase se laisse diazoter.

Le rendement est de 3,15 gr., soit de 45 %.

L'analyse du produit a fourni les résultats suivants :

¹ W. Michler u. Ch. Dupertuis, Ber. **9**, II, 1900 ; M. Nathanson u. P. Müller, Ber. **22**, 1879.

Dosage de l'azote :

0,1192 gr. de substance ont donné :

13 cm³ N à 19° C. et sous 719,1 mm. de pression atmosphérique.

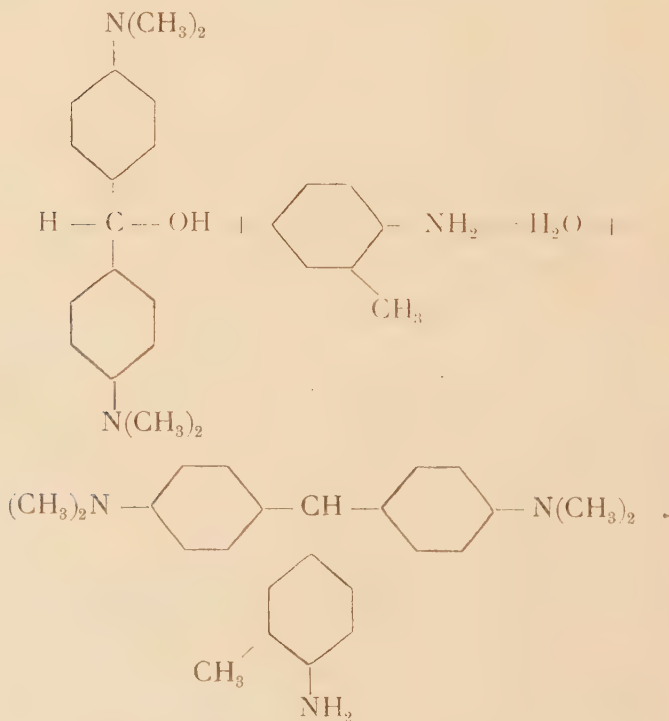
Calculé pour C₂₄H₂₉N₃ :

11,72 % N

Trouvé :

11,86 % N

La condensation au moyen de l'acide chlorhydrique ayant lieu en position *para* par rapport au groupe amidogène, la formule de constitution du produit est donc la suivante :



Cette formule de constitution est pour ainsi dire établie par la nuance du colorant produit au moyen du chloranile en solution alcoolique. La nuance obtenue est bleu-violet. (Voir p. 14.)

Le groupe amidogène peut se trouver seulement dans les positions *ortho* ou *para* par rapport au carbone fondamental.

La première hypothèse n'est presque pas admissible, car il faudrait admettre que la position p.-restât inoccupée.

Si le groupe amidogène se trouve en position *para*, il doit y avoir, par oxydation de la molécule au moyen du bichromate de sodium, formation de toluquinone.

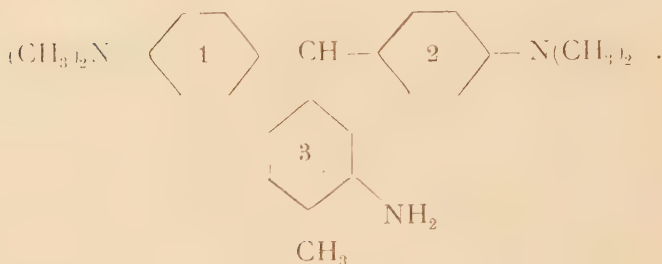
Pour déterminer la position du groupe amidogène, j'ai fait l'essai suivant :

J'ai dissout 3 gr. de leucobase dans un mélange de 25 gr. d'acide sulfurique concentré et de 70 gr. d'eau, puis ajouté à cette solution 4 cm³ d'une solution de bichromate de sodium (4 gr. : 12 cm³).

J'ai opéré en laissant couler goutte à goutte et en remuant constamment, à une température ne dépassant pas 5°. Le mélange fut agité encore pendant 2 heures. Puis je l'ai laissé reposer pendant 64 heures dans un endroit frais. Alors j'ai ajouté les 9 cm³ de bichromate restants en prenant les mêmes précautions qu'auparavant et en laissant encore reposer pendant quelques heures, avant d'extraire par l'éther. Par surcroît de précaution, la solution éthérée fut encore laissée en repos pendant quelques heures, après quoi elle fut filtrée et l'éther chassé par la distillation. Le produit restant fut traité par la vapeur

d'eau. J'obtins de cette façon un distillat jaunâtre présentant une odeur très forte caractéristique de la quinone.

4'. 4²-Di diméthylamido -3³-amido-4³-méthyl-triphénylméthane.

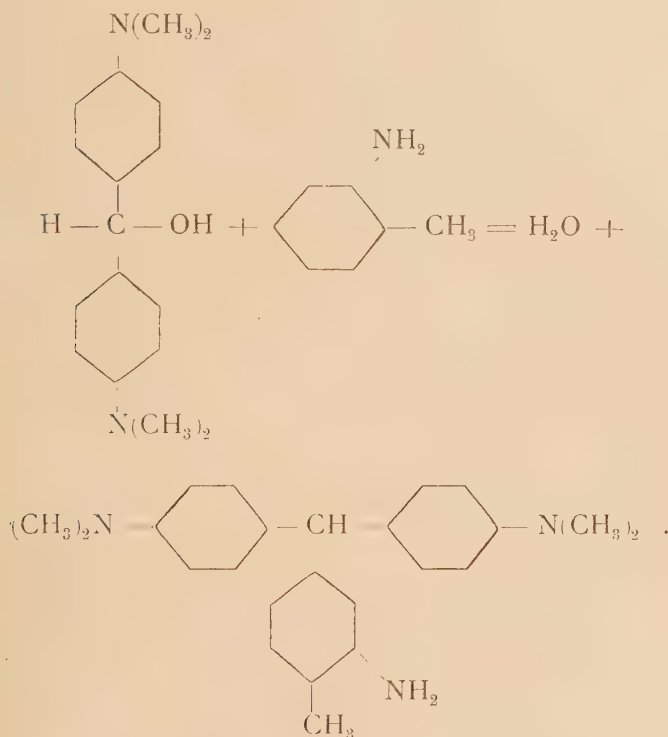


On dissout 5 gr. d'hydrol dans 50 gr. d'acide sulfurique concentré et on ajoute à la solution 3 gr. d'o.-toluidine. Le mélange est chauffé pendant deux heures à 50-60° C. au bain-marie. Au bout de ce temps, la réaction de l'hydrol fait défaut.

Le contenu du ballon est alors versé dans un litre d'eau et de glace et rendu alcalin au moyen d'une solution à 5 % de soude caustique. Il est nécessaire de remuer toujours le mélange et de le refroidir pendant la neutralisation. On filtre le précipité formé, le lave à l'eau et le sèche.

Le point de fusion du produit brut est 136° C. En le recristallisant dans l'alcool méthylique, dans lequel la leucobase n'est que faiblement soluble, on obtient des cristaux fusibles à 146° C. Le rendement est de 50 %.

Voici l'équation de la réaction :



En oxydant la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique on obtient un colorant d'un beau vert pur¹, ce qui concorde avec la position *mé*ta du groupe amidogène; en position *para*, le colorant a une nuance bleue-violette². La détermination de la

¹ Centr.-Bl., 1900, II, 459.

² Voir p. 13-15.

constitution par remplacement du groupe amidogène par l'hydrogène n'a donné aucun résultat.

La leucobase se laisse facilement diazoter ; mais en chauffant le produit de diazotation avec du chlorure stanneux, il est impossible d'obtenir un produit pur. Les résultats de l'analyse du 4¹. 4².-di-[diméthyl-amido]-3³.-amido-4³.-méthyl-triphénylméthane sont les suivants :

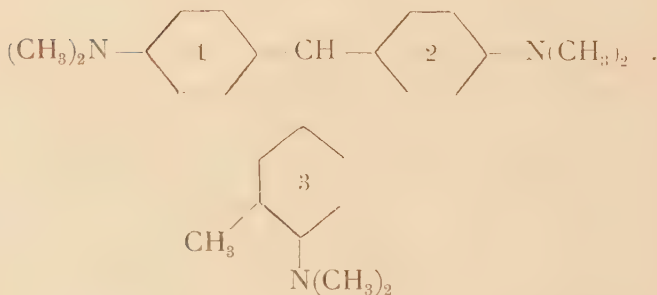
Dosage de l'azote :

0,1218 gr. de substance ont donné :
13 cm³ N à 20° C. et sous 718,6 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₄H₂₉N₃ :
11,72 % N

Trouvé :
11,59 % N

**4¹. 4². 4³-Tri- diméthylamido -5³-méthyl-
triphénylméthane.**



On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange de
18 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1.175 et de

55 gr. d'eau. On ajoute à cette solution 10 gr. de diméthyl-o-toluidine (provenant de la maison Kahlbaum, Berlin) qui bout à 182° C. Ce mélange est chauffé pendant 6 heures au bain-marie. Au bout de ce temps, tout l'hydrol est entré en réaction, ce qui est démontré par l'absence de la réaction de coloration caractéristique¹ de ce produit. On laisse refroidir et on verse le contenu du ballon dans 400 cm³ d'eau qui est rendue alcaline au moyen d'une solution de soude caustique à 10 %. On distille ensuite à la vapeur d'eau pour chasser l'excès de diméthyl-o-toluidine et on dissout la leucobase qui reste dans l'acide chlorhydrique à 8 % pour la précipiter ensuite au moyen de l'ammoniaque. On obtient de cette façon une masse résineuse grise que l'on traite encore une fois par la vapeur d'eau. Après refroidissement, la leucobase est dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué; on y ajoute un peu de poudre de zinc, on filtre et précipite à nouveau par l'ammoniaque. Cette dernière opération, soit la dissolution de la base résineuse dans l'acide chlorhydrique et la précipitation au moyen de l'ammoniaque, est répétée plusieurs fois pour éliminer les dernières traces de diméthyl-o.-toluidine. Ensuite, la base est extraite à l'éther dans un entonnoir à robinet; la solution étherée est séchée sur du carbonate de potasse, puis laissée cristalliser par évaporation. On obtient ainsi une poudre légèrement jaunâtre, finement cristallisée, fusible à 144°C.

¹ Voir p. 29.

Le rendement est de 2 gr., soit de 14 %.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,0989 gr. de substance ont donné :
9,6 cm³ N à 10° C. et sous 711,8 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

Trouvé :

10,87 % N

10,89 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1191 gr. de substance ont donné :
0,3512 gr. CO₂
0,0957 gr. H₂O.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

Trouvé :

80,54 % C

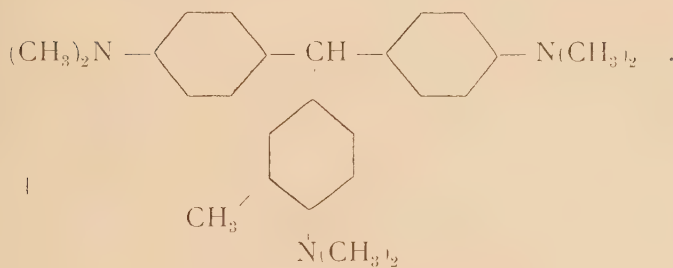
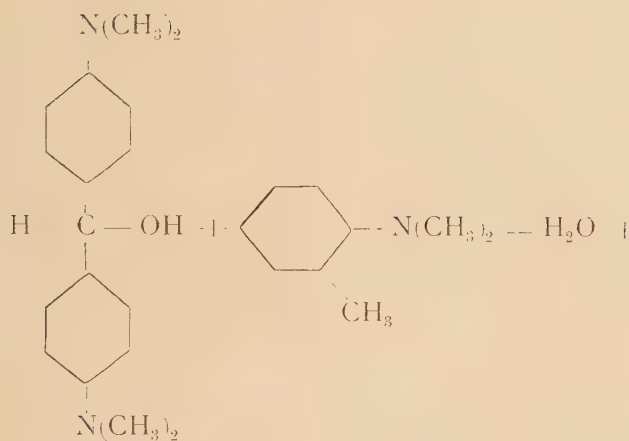
80,43 % C

8,59 % H

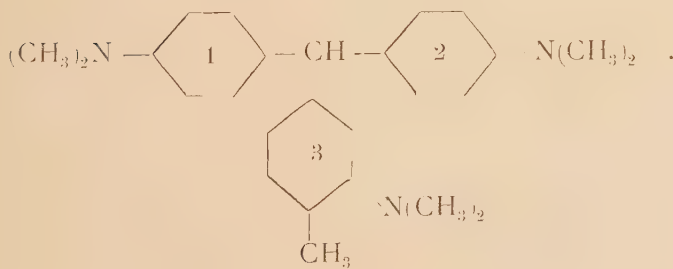
8,93 % H

Par oxydation de la leucobase au moyen du chlor-anile en solution alcoolique, on obtient un colorant bleu-violet vif.

La formation de la leucobase se produit d'après l'équation suivante :



4¹ 4² 3³-Tri-[diméthylamido]-4³-méthyl-triphénylméthane.



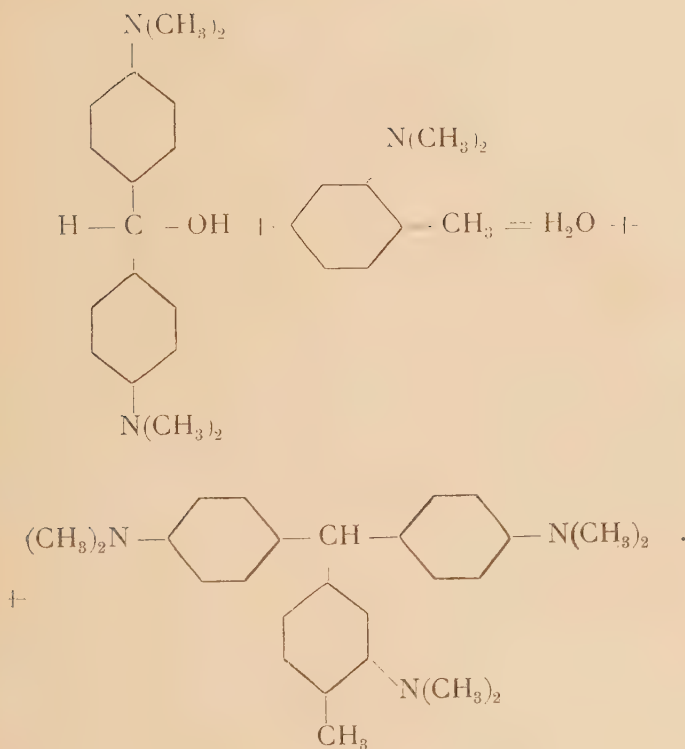
On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'acide sulfurique concentré, auxquels sont ajoutés 5,5 gr. de diméthyl-*o*.-toluidine. On chauffe pendant 5 heures au bain-marie à une température de 50° C. Au bout de ce temps, la réaction de l'hydrol¹ ne s'obtient plus. Le contenu du ballon est alors versé dans un mélange d'eau et de glace, environ 2 litres, et rendu alcalin au moyen d'une solution d'ammoniaque. On lave plusieurs fois la base ainsi précipitée par décantation avec de l'eau, puis on la dissout dans de l'acide chlorhydrique à 8 % ajouté de poudre de zinc pour enlever par réduction les traces de colorant qui se seraient formés, puis l'on reprécipite la base par l'ammoniaque. De cette façon il se forme des flocons blancs qu'on filtre et lave, et qu'on dissout dans de l'alcool méthylique, pour les faire cristalliser. On obtient ainsi une poudre finement cristallisée, qui fond à 113° C.

Le point de fusion ne change pas après plusieurs cristallisations.

Le rendement est de 5 gr., soit de 36,4 %.

La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

¹ Voir p. 29.



Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,1092 gr. de substance ont donné :
 10,4 cm³ N à 10° C. et sous 712,4 mm. de
 pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

10,87 % N

Trouvé :

10,71 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1027 gr. de substance ont donné :

0,0804 gr. H_2O

0,3037 gr. CO_2 .

Calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3$:

8,59 % H

80,54 % C

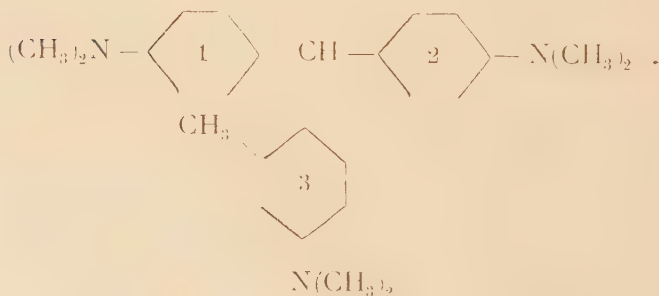
Trouvé :

8,70 % H

80,66 % C

Par oxydation de la leucobase, au moyen du chlor-anile en solution alcoolique, on obtient un colorant qui teint en vert jaunâtre ¹ le coton préalablement mordancé au tannin, tandis que le produit de condensation de l'hydrol avec l'o.-toluidine simple, non diméthylée, fournit par oxydation un vert franc.

4.¹ 4.² 4.³ Tri- diméthylamido]-6³-méthyl-triphénylméthane.



¹ Centr.-Bl., 1900, II, 459.

a) *Condensation de la diméthylmétatoluidine avec le tétraméthyl-para-diamidobenzhydrol en présence de l'acide chlorhydrique.*

On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange formé de 18 gr. d'acide chlorhydrique, de densité 1,175, et de 55 gr. d'eau ; on y ajoute, par petites portions, 11 gr. de diméthyl-m.-toluidine ; ce n'est qu'après avoir chauffé pendant 10 $\frac{1}{2}$ heures au bain-marie que la réaction est terminée. A ce moment, la coloration bleue que donne l'hydrol libre avec l'acide acétique glacial ¹ ne se produit plus. On verse le contenu du ballon dans deux litres d'eau et on obtient un précipité bleuâtre ² que l'on filtre. La solution filtrée est rendue alcaline par l'ammoniaque ; on chasse l'excès de diméthylmétatoluidine par la vapeur d'eau. Après refroidissement, on dissout la leucobase formée dans de l'acide chlorhydrique.

La base est reprecipitée par l'ammoniaque et ensuite extraite à l'éther. L'éther étant complètement évaporé, le produit restant est cristallisé dans l'alcool

¹ Voir p. 29.

² Le précipité bleuâtre dont il est question, après dessiccation, fond à 174° C. Par réduction avec l'amalgame de sodium en solution alcoolique on obtient un produit fusible à 96° C. (Voir p. 27.) Par cristallisation dans l'alcool se forment de grands prismes monoclines, qui, dissous dans l'acide acétique, donnent la réaction caractéristique de l'hydrol. Le précipité bleuâtre qui se forme en diluant le produit de la réaction par l'eau, n'est donc autre chose que la cétone de Michler (p. de fus. 173°). La présence de cette cétone a été également constatée dans les autres condensations. (Voir p. 45, 55.) La cétone, ainsi obtenue, pèse 2,5 gr. et j'en ai obtenu 2 gr. d'hydrol par réduction.

méthyllique. On obtient ainsi de petits prismes fusibles à 118° C. Une nouvelle cristallisation dans l'éther ne change pas le point de fusion.

Le rendement est de 1.6 gr., soit de 11.2 %. Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique, il se produit un colorant bleu-violet.

b) *Condensation de la diméthylmétatoluidine avec le tétraméthyl-para-diamidobenzhydrol en présence de l'acide sulfurique.*

On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'acide sulfurique à 100 % et on ajoute à la solution obtenue 6 gr. de diméthylmétatoluidine (théoriquement il n'en faudrait que 4.5 gr.) Si l'on ne chauffe le mélange que de temps en temps à 50° C., il faut le laisser reposer pendant 6 jours pour que la réaction soit terminée. Par contre, en chauffant sans interruption, la réaction se fait déjà en quelques heures.

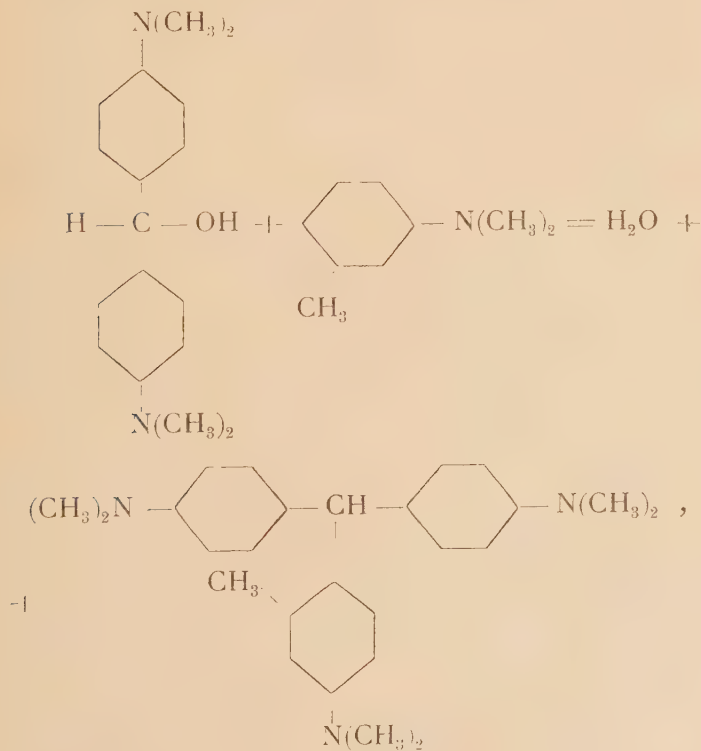
Le tout est versé dans 2 litres d'eau, puis rendu alcalin par l'ammoniaque; on soumet alors la masse résineuse précipitée à une distillation à la vapeur d'eau. De cette manière, on chasse l'excès de diméthyl-m-toluidine. Après refroidissement, la leucobase est lavée à l'eau, puis dissoute dans l'acide chlorhydrique à 8 % et précipitée à nouveau par l'ammoniaque. De la sorte, on obtient un précipité bleuâtre floconneux, très volumineux, qu'on purifie en le dissolvant plusieurs fois dans l'acide chlorhydrique, additionné de poudre de zinc pour réduire le colorant formé, puis on précipite la leucobase par l'ammoniaque. Après plusieurs opérations de ce genre, on extrait à l'éther.

La solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium et laissée évaporer dans le vide.

Il se forme ainsi de petits prismes incolores fusibles à 118° C. Par oxydation au moyen du chloranile en solution alcoolique, on obtient un colorant bleu-violet.

Les conclusions à tirer de ces deux condensations sont les suivantes :

La condensation de la diméthyl-m-toluidine avec l'hydrol dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique conduit au même produit, à savoir :



— les deux produits obtenus sont identiques, — ils ont la même forme cristalline, le même point de fusion ; au surplus, un mélange des deux corps présente également le même point de fusion que les composants. Les colorants respectifs ont la même nuance. Les résultats de l'analyse du mélange des deux leucobases sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,1102 gr. de substance ont donné :
10,8 cm³ N à 14° C. et sous 711,1 mm. de pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

10,87 % N

Trouvé :

10,67 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1016 gr. de substance ont donné :
0,0790 gr. H₂O
0,2998 gr. CO₂.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

8,59 % H

80,54 % C

Trouvé :

8,64 % H

80,48 % C

Ch. Riegler dans sa thèse ¹ dit ce qui suit :

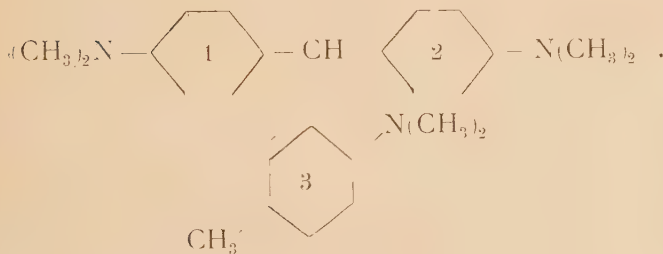
..... « tétraméthyltriamido métatolyldiphénylméthane, P. F. 153-154° C..... par oxydation, cette leu-

¹ Inaug.-Diss., Bâle, 1902, p. 45.

cobase donne un colorant bleu-violacé, tout semblable à celui de la paraxylidine. Il en est de même pour la constitution. »

En effet, la 1.4.5.-diméthylxylidine se comporte pour la condensation comme la diméthyl-m-toluidine (v. p. 59.). D'après P. Gerlinger¹, le tétraméthyltriamidométatolyldiphénylméthane fond à 224°.

4¹. 4². 2³. Tri-[diméthylamido]-5³-méthyl-triphénylméthane.



On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange formé par 18 gr. d'acide chlorhydrique, de densité 1.175, et de 55 gr. d'eau ; on ajoute à cette solution, peu à peu, 11 gr. de diméthyl-p.-toluidine. La réaction est terminée après avoir chauffé pendant 18 $\frac{1}{2}$ h. au bain-marie. On verse le produit de la réaction dans 2 litres d'eau et on le rend alcalin par l'ammoniaque. Par distillation à la vapeur d'eau, on enlève l'excès de diméthyl-p.-toluidine. Après refroidissement, la leucobase est dissoute dans l'acide chlorhydrique à 8 $\frac{0}{10}$, puis re-

¹ Inaug.-Diss., Zurich, 1904, p. 66.

précipitée par l'ammoniaque. On l'extrait à l'éther et la solution éthérée, séchée au moyen du carbonate de potassium, est laissée évaporer en partie. De cette façon, on obtient une faible quantité d'une poudre très fine qui fond à 157° C. On la filtre et évapore ensuite l'éther complètement. Le résidu jaunâtre est dissout dans l'acide chlorhydrique et réduit au moyen de la poudre de zinc, puis filtré et précipité par l'ammoniaque. Le résidu jaunâtre ainsi obtenu est cristallisé dans l'alcool méthylique, auquel on a ajouté un peu de poudre de zinc et de noir animal. Par refroidissement, on obtient des flocons légèrement jaunâtres qui fondent à 107° C.

La nuance du colorant obtenu par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique est bleue-violette. Le produit fusible à 157° C. obtenu par évaporation partielle de l'éther, soumis à une réduction par l'amalgame de sodium ou la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, donne la réaction caractéristique de l'hydrol ¹. Donc ici encore, il faut admettre que, durant la condensation, il s'est formé de la cétone de Michler comme il a été déjà démontré pour la condensation de la diméthylmétatoluidine avec l'hydrol, mais en bien plus petite quantité ². Ce produit fusible à 157° C. est, probablement, un mélange de cétone (P. F. 173°) et de leucobase (P. F. 107° C.) Les résultats de l'analyse de la leucobase sont les suivants :

¹ Voir p. 29.

² Voir p. 41.

Dosage de l'azote :

0,1000 gr. de substance ont donné :
9,4 cm³ N à 11° C. et sous 711 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

10,87 % N

Trouvé :

10,51 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1007 gr. de substance ont donné :
0,0805 gr. H₂O
0,2970 gr. CO₂.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

8,59 % H

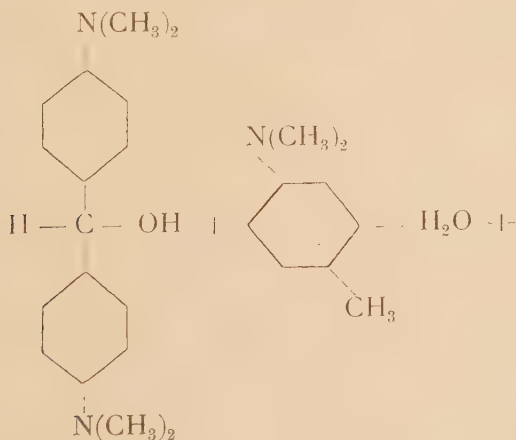
80,57 % C

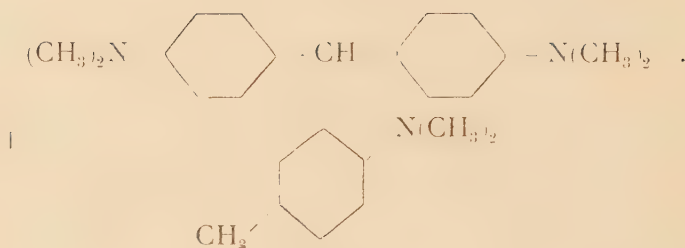
Trouvé :

8,88 % H

80,44 % C

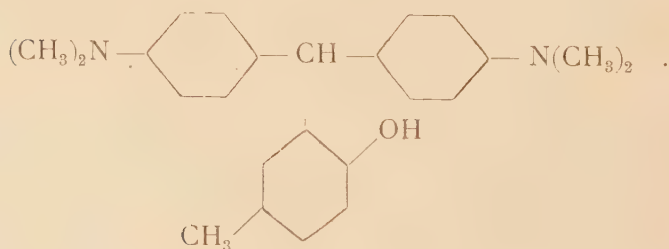
La réaction et la constitution de la leucobase ainsi
obtenue peuvent être exprimées comme suit :





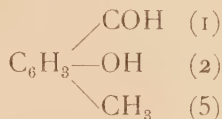
Les amines substituées en position *para* se laissent facilement condenser avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol et, suivant le mode de condensation; en position *ortho* ou en position *méta* par rapport au groupe amidogène. Les dérivés *ortho* se forment lorsqu'on opère dans l'acide chlorhydrique; les dérivés *méta*, par contre, se forment dans l'acide sulfurique employé en grand excès.

La constitution de la leucobase, obtenue au moyen de la p.-toluidine, a été déterminée par Noelting¹ de la façon suivante : on diazote la base et on la fait bouillir avec de l'eau; le groupe amidogène est ainsi transformé en groupe hydroxylé et on obtient un oxytétraméthyldiamidodiphényltolylméthane.



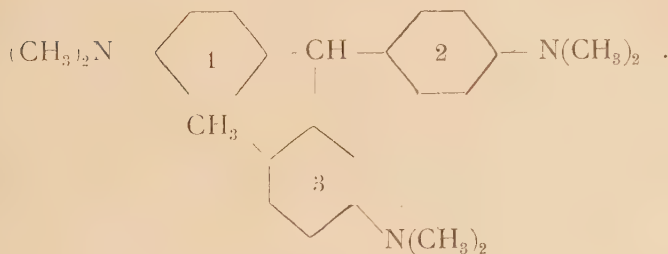
¹ Ber. **24**, 3126.

Ce corps est identique au produit de condensation de l'aldéhyde homosalicylique



[obtenu d'après la méthode de Tiemann et de Schotten¹] — et de la diméthylaniline. Par conséquent, pour le produit de condensation de l'hydrol et de la diméthyl-p.-toluidine dans l'acide chlorhydrique, il nous faut admettre une constitution semblable à celle du 4¹. 4².-di-[diméthylamido]-2³-amido-5³-méthyl-triphénylméthane.

4¹. 4². 3³-Tri- diméthylamido¹-6³-méthyl-triphénylméthane.

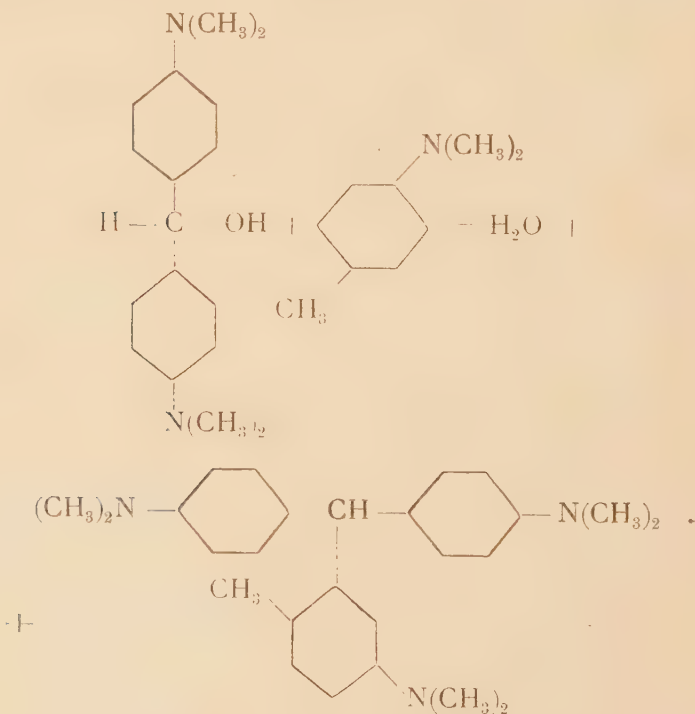


10 gr. d'hydrol sont dissous dans 100 gr. d'acide sulfurique à 100 % et ajoutés de 7 gr. de diméthyl-p.-toluidine (la quantité théorique est de 4,5 gr.). Après avoir chauffé pendant deux heures au bain-marie à une température de 50° C., la réaction est terminée.

¹ Ber. **11**, 773.

Le produit de la réaction est versé dans 2 litres d'eau, rendu alcalin par l'ammoniaque puis distillé à la vapeur d'eau. L'excès de diméthyl-p-toluidine étant ainsi enlevé, on laisse refroidir et on dissout la leucobase dans l'acide chlorhydrique à 8 %, en y ajoutant un peu de poudre de zinc; on filtre et on reprécipite la base par l'ammoniaque. Le produit bien lavé est séché, puis cristallisé dans l'alcool méthylique et recristallisé dans l'éther. On obtient ainsi des prismes blancs, qui fondent à 113° C.

La formule de constitution de cette leucobase est, sans contredit la suivante :



Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,0966 gr. de substance ont donné :
9,2 cm³ N à 9,5° C. et sous 713,4 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

10,87 % N

Trouvé :

10,75 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,102 gr. de substance ont donné :
0,0782 gr. H₂O
0,3017 gr. CO₂.

Calculé pour C₂₆H₃₃N₃ :

8,59 % H

80,54 % C

Trouvé :

8,52 % H

80,59 % C

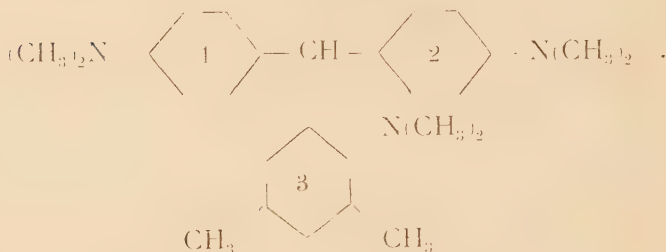
Le rendement est de 3 gr., soit de 21 %.

Cette leucobase a déjà été obtenue par E. Noelting ¹ en partant du 4¹. 4²-di-[diméthylamido]-3³-amido-6³-méthyl-triphénylméthane qu'il a diméthylé au moyen de l'iodure de méthyle; il obtient ainsi des feuillettes blanchâtres fusibles à environ 100° C. La nuance du colorant produit par oxydation est vert-bleue. Mon produit d'oxydation obtenu au moyen du chloranile en solution alcoolique est de même couleur que celui de E. Noelting et celui de la maison Casella et Cie ²; les derniers ont préparé la leucobase de la même manière que j'ai indiqué.

¹ Ber. **24**, 3139.

² D. R.-P. 149332, Chem. Centralblatt **1904**, I, 770.

**4¹. 4². 2³- Tri- diméthylamido -3³. 5³-diméthyl-
triphénylméthane.**



On dissout 5 gr. d'hydrol dans un mélange de 9 gr. d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,175) et de 25 gr. d'eau et on ajoute 6 gr. de 1. 3. 4-diméthylxylidine (soit donc environ 3 fois la quantité théorique). La réaction est terminée après avoir chauffé pendant 20 heures au bain-marie.

Après avoir alcalinisé par l'ammoniaque, le contenu du ballon est versé dans 200 cm³ d'eau. On distille à la vapeur d'eau pour enlever l'excès de 1. 3. 4-diméthylxylidine. Après refroidissement, on dissout la base dans l'acide chlorhydrique à 8 %, en ayant soin de réduire par de la poudre de zinc le colorant qui s'est formé. On filtre et on précipite la base par l'ammoniaque, puis immédiatement on l'extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium.

La leucobase ne cristallise pas par évaporation de l'éther. On évapore donc jusqu'à siccité et dissout la masse jaunâtre ainsi obtenue dans l'alcool méthylique. Par refroidissement de cette solution, on obtient des flocons jaunâtres fusibles à 115° C.

Le rendement est de 0,8 gr., soit 10 %.

Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique on obtient une couleur bleue.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote.

0,1014 gr. de substance ont donné :
9,6 cm³ N à 10° C. et sous 713,6 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₇H₃₅N₃ :

10,49 % N

Trouvé :

10,55 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,0938 gr. de substance ont donné :

0,0777 gr. H₂O

0,2784 gr. CO₂.

Calculé pour C₂₇H₃₅N₃ :

8,79 % H

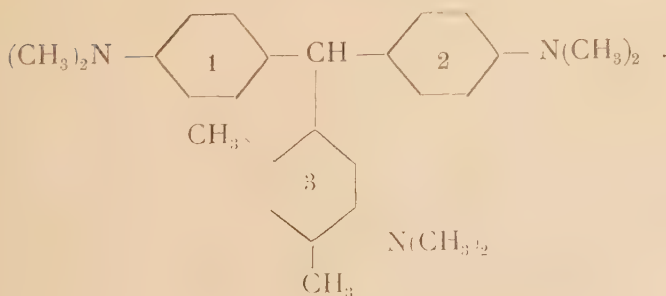
80,72 % C

Trouvé :

8,85 % H

80,95 % C

**4¹. 4². 3³-Tri- diméthylamido -4³. 6³-diméthyl-
triphénylméthane.**



On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'acide sulfurique à 100 % et on ajoute à la solution 6 gr. de 1. 3. 4-diméthylxylidine ; après avoir chauffé une heure à 50° C., la réaction caractéristique de l'hydrol ¹ ne se produit plus.

Le produit de la réaction est alors versé dans 2 litres d'eau, alcalinisé par l'ammoniaque, puis extrait à l'éther et la solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium. En laissant évaporer la solution étherée séchée dans l'exsiccateur on obtient de beaux prismes, qui fondent à 135° C.

La nuance du colorant obtenu par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique est bleue-verte, un peu plus vive que celle du produit de condensation avec la diméthyl-p-toluidine.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,1128 gr. de substance ont donné :
10,6 cm³ N à 15 $\frac{0}{100}$ C. et sous 710,6 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour C₂₇H₃₅N₃ :

10,49 $\frac{0}{100}$ N

Trouvé :

10,32 $\frac{0}{100}$ N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,0947 gr. de substance ont donné :

0,0754 gr. H₂O

0,2808 gr. CO₂.

¹ Voir p. 29.

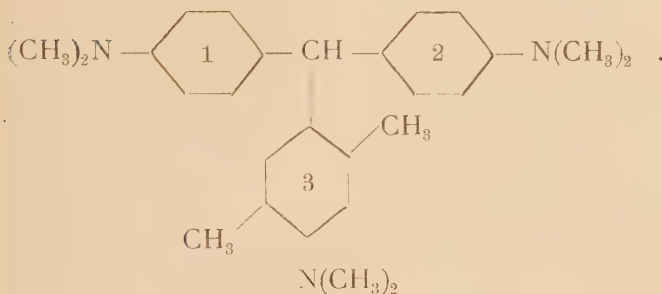
Calculé pour $C_{27}H_{35}N_3$:

8,79 % H
80,72 % C

Trouvé :

8,85 % H
80,87 % C

**4¹. 4². 4³-Tri-[diméthylamido -2³. 5³-diméthyl-
triphénylméthane.**



a) *Condensation de la 1. 4. 5.-diméthyl-xylidine avec le tétraméthyl-para-diamidobenzhydrol en présence de l'acide chlorhydrique.*

On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange de 18 gr. d'acide chlorhydrique, de densité 1,175, et de 50 cm³ d'eau et on ajoute environ le double de la quantité théorique (5,8 gr.) de 1.4.5-diméthylxylidine, soit 10 gr. Il suffit de chauffer pendant 3 heures au bain-marie pour que la réaction soit terminée. Le produit de la réaction est rendu alcalin par une solution à 10 % de soude caustique, puis distillé à la vapeur d'eau. La leucobase est ensuite lavée et cristallisée dans l'alcool méthylique.

Le produit obtenu de cette première cristallisation

à l'alcool méthylique est délayé avec un peu d'eau, soumis à nouveau au traitement à la vapeur et plusieurs fois recristallisé dans l'alcool méthylique. Après plusieurs cristallisations successives, on arrive à obtenir de fines aiguilles fusibles à 150° C.

Le rendement est de 9,6 gr., soit 64.4 %.

La leucobase s'oxyde facilement à l'air, elle est facilement soluble dans l'éther, le benzène, le toluène et dans l'acétone; elle l'est difficilement dans l'alcool méthylique et presque insoluble dans l'éther de pétrole ¹. La nuance du colorant obtenu par oxydation au moyen du chloranile en solution alcoolique est bleue-violacée.

En conséquence, nous nous croyons autorisé à dire que les conclusions tirées par Riegler ² de sa condensation de la 1. 4. 5. diméthylxylidine avec le tétraméthyl-p.-diamidobenzhydrol ne doivent pas être acceptées sans réserves. Car, en effet, le point de fusion de la leucobase, obtenue par Riegler, la forme des cristaux, leur solubilité, les résultats fournis par l'analyse en ce qui concerne l'azote, tout cela nous permet de croire que son produit en question n'est qu'un mélange de la vraie leucobase et de la cétone de Michler. Riegler dit : « Le point de fusion est situé à 172° 173°, mais les cristaux se désagrègent déjà à

¹ Riegler, *loc. cit.*, p. 36 : « ... elle se dissout facilement dans la benzine, difficilement dans l'alcool; dans l'éther et la ligroïne, elle est presque insoluble ».

² *Loc. cit.*, p. 34.

³ *Loc. cit.*, p. 36.

partir de 165-166°. ». Donc, sans même tenir compte de l'absence d'un point de fusion bien net, les résultats de l'analyse ¹, notamment la teneur en azote, font très probable la présence du 4¹. 4²-tétraméthyl-diamidobenzophénone mélangé à la leucobase. Si nous revenons à la condensation de la diméthyl-m-toluidine (voir page 41) ainsi qu'à celle de la diméthyl-p-toluidine avec l'hydrol en présence de l'acide chlorhydrique (voir p. 45-46), nous sommes forcés de constater qu'il se produit effectivement une réaction secondaire qui nous fournit de la cétone de Michler. A ce sujet, il n'est pas sans intérêt non plus de constater que la leucobase préparée par Riegler par condensation de la 1. 4. 5.-diéthylxylidine avec l'hydrol, possède *le même point de fusion* que le 4¹. 4²-tétraméthyl-diamidobenzophénone, à savoir 172° C.

Je tiens, en outre, à faire remarquer qu'en traitant les leucobases en question par la poudre de zinc, en solution dans l'acide chlorhydrique **fortement dilué** (solution à 2 %), il se produit une scission partielle de la molécule et il y a formation d'hydrol, car les leucobases qui, avant d'être traitées par la poudre de zinc dans le but d'enlever le colorant, ne donnaient

¹ *Loc. cit.*, p. 37 : « Je n'ai dosé que l'azote. Trois dosages exécutés avec des substances purifiées par recristallisation, ont donné des chiffres parfaitement concordants entre eux, mais toujours trop élevés de 0,9 %. Je n'ai pas pu trouver la cause de cette inexactitude, *parce qu'il y avait trop de difficulté à obtenir une quantité de produits purs* permettant de faire les recherches nécessaires. »

plus la réaction de l'hydrol, la donnent, et même très fortement, après cette réduction ¹.

b) *Condensation de la 1. 4. 5-diméthylxylidine avec le tétraméthyl-paradiamido-benzhydrol en présence de l'acide sulfurique.*

On dissout 9,4 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'acide sulfurique à 100 % et on ajoute à cette solution la quantité théorique de 1. 4. 5-diméthylxylidine, soit 4,8 gr. La réaction est terminée après avoir chauffé pendant 4 heures au bain-marie à 50° C. Le produit de la réaction est versé dans 2 litres d'eau et la base est précipitée par l'ammoniaque diluée. Le dépôt résineux est dissout dans l'acide chlorhydrique à 8 %, auquel on ajoute un peu de poudre de zinc ; on filtre et on reprécipite par l'ammoniaque. Le précipité, bien soigneusement lavé à l'eau, est cristallisé dans l'alcool méthylique mélangé avec un peu de poudre de zinc. On obtient ainsi des cristaux microscopiques qui fondent à 140° C.

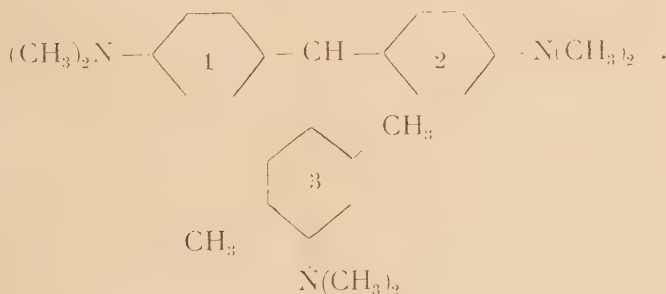
Ces cristaux sont de nouveau dissouts dans l'acide chlorhydrique, puis reprécipités par l'ammoniaque et extraits par l'éther. Les cristaux obtenus par évaporation de la solution étherée étaient fusibles à 148° C. On les cristallise de nouveau dans l'alcool méthylique et l'on obtient ainsi un produit cristallisé fusible à 150° C. Ce point de fusion ne change pas en répétant plusieurs fois le traitement précédemment indiqué,

¹ Riegler, *loc. cit.*, p. 36 : « Je dois encore ajouter que, pour obtenir la base pure, le traitement au sel d'étain n'est pas indispensable. »

ni si l'on mélange les deux leucobases. Les cristaux ont la forme d'aiguilles très longues. La nuance du colorant obtenu par oxydation, au moyen du chloranile en solution alcoolique, est d'un beau bleu-violacé.

Ces deux dernières condensations montrent que le milieu dans lequel la réaction se produit ne joue ici aucun rôle. En solution chlorhydrique, comme en solution sulfurique, le produit de la condensation de la 1. 4. 5-diméthylxylidine avec l'hydrol est le même. La condensation a lieu en position *para* par rapport au groupe amidogène, comme il a été déjà dit, pour la diméthyl-m-toluidine (voir p. 45).

La formule de constitution de cette leucobase est donc la suivante :



Les résultats fournis par l'analyse du 4¹. 4². 4³-tri diméthylamido - 2³. 5³-diméthyl-triphénylméthane sont les suivants :

Dosage d'azote :

0,0966 gr. de substance ont donné :

9,4 cm³ N à 11° et sous 712,4 mm. de pression atmosphérique.

Calculé pour $C_{27}H_{33}N_3$:

10,49 % N

Trouvé :

10,42 % N

Dosage du carbone et d'hydrogène :

I. 0,1000 gr. de substance ont donné :

0,0790 gr. H_2O

0,2937 gr. CO_2 .

II. 0,1183 gr. de substance ont donné :

0,0962 gr. H_2O

0,3525 gr. CO_2 .

Calculé pour $C_{27}H_{33}N_3$:

Trouvé :

8,79 % H

80,72 % C

I II

8,78 9,04

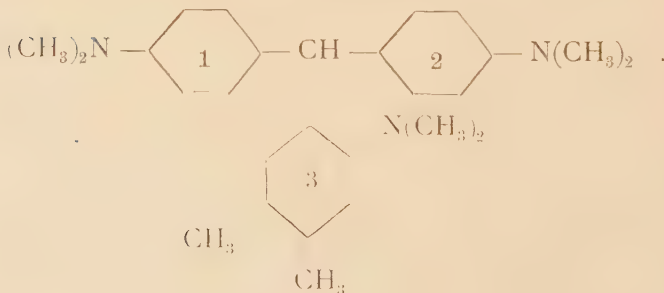
80,10 80,72

En moyenne : 8,91 % H

80,68 % C

La condensation de la 1. 4. 5-diméthylxylidine avec l'hydrol en solution chlorhydrique est celle qui se fait le plus facilement et qui donne le meilleur rendement (voir p. 56).

4¹. 4². 2³-Tri-[diméthylamido]-4³. 5³-diméthyl-triphénylméthane.



Après avoir dissout 5 gr. d'hydrol dans un mélange de 9 gr. d'acide chlorhydrique, de densité 1.175, et de 25 gr. d'eau, on y ajoute le double de la quantité théorique de 1. 2. 4-diméthylxylidine, à savoir : 4,8 gr. Après avoir chauffé pendant une heure au bain-marie, la réaction est terminée. Le produit de la réaction est neutralisé par une solution à 10 % de soude caustique, puis soumis à une distillation à la vapeur d'eau pour le débarrasser de l'excès de xylidine. Après refroidissement, on filtre la base restée et après l'avoir broyée avec de l'eau, on lui fait subir une deuxième distillation à la vapeur pour lui enlever les dernières traces de xylidine qu'elle pourrait encore contenir.

Pour terminer la purification, il convient de la dissoudre dans une solution à 8 % d'acide chlorhydrique, de laquelle on précipite à nouveau la base par de l'ammoniaque.

On l'extrait au moyen d'éther. La solution étherée, séchée sur du carbonate de potassium, par évaporation lente, laisse déposer des cristaux fusibles à 164° C.

Le rendement est de 4,3 gr., soit de 57.4 %. Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,0964 gr. de substance ont donné :

9 cm³ N à 10° C. et sous 712,2 mm. de pression atmosphérique.

Calculé pour $C_{27}H_{30}N_8$:

10,49 % N

Trouvé :

10,16 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1016 gr. de substance ont donné :

0,081 gr. H_2O

0,302 gr. CO_2 .

Calculé pour $C_{27}H_{36}N_3$:

8,79 % H

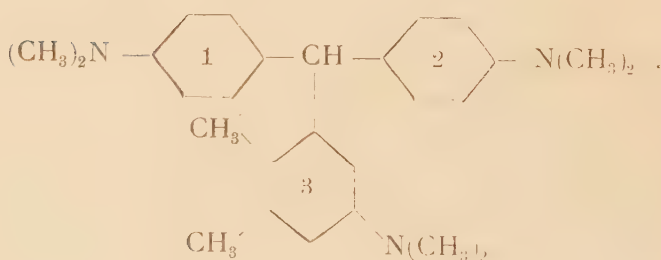
80,72 % C

Trouvé :

8,86 % H

81,4 % C

**4¹. 4². 3³-Tri- diméthylamido -5³. 6³-diméthyl-
triphénylméthane,**



5 gr. d'hydrol sont dissous dans 50 gr. d'acide sulfurique à 100 %, puis additionnés de 3 gr. de 1. 2. 4-diméthylxylidine.

La réaction est terminée après avoir chauffé pendant 7 heures à une température de 50° C.

Le contenu du ballon est versé dans un litre d'eau, d'où l'on précipite la leucobase par l'ammoniaque. On l'extrait immédiatement par l'éther. La solution étherée, séchée sur du carbonate de potassium, est

mise à évaporer dans le vide. La leucobase se laisse très facilement cristalliser de cette façon, et on obtient ainsi un produit qui fond à 177° C. Pour le purifier, on dissout ce produit dans l'acide chlorhydrique à 8 % en y ajoutant un peu de poudre de zinc.

Par addition d'ammoniaque à cette solution filtrée, on précipite à nouveau la leucobase, qui filtrée et copieusement lavée à l'eau est cristallisée dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi des paillettes brillantes très fines, fusibles à 185° C.

Le rendement est de 4 gr., soit de 56 %.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Dosage de l'azote :

0,066 gr.¹ de substance ont donné :
6,4 cm³ N à 16° C. et sous 715,2 mm. de
pression atmosphérique.

Calculé pour $C_{27}H_{35}N_3$:

10,49 % N

Trouvé :

10,67 % N

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

0,1005 gr. de substance ont donné :
0,0802 gr. H_2O
0,2966 gr. CO_2 .

¹ J'ai dû me contenter de cette quantité minime de leucobase pure parce que je n'en avais pas davantage à ma disposition.

dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'acide sulfurique, puisque, dans les opérations avec l'acide chlorhydrique, les bases sont prises en grand excès, et dans celles avec l'acide sulfurique, seulement suivant les quantités théoriques. On le voit clairement par les tableaux I et II.

Métatoluidine et 1. 4. 5-xylidine s'accouplent toujours et seulement en position *para* par rapport au groupe *amido*, que la condensation ait lieu dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique ; cependant, la condensation se fait mieux en présence de l'acide chlorhydrique.

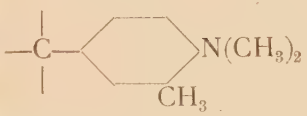
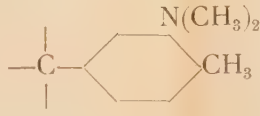
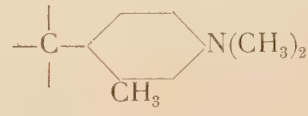
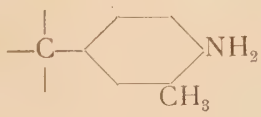
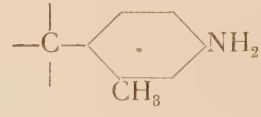
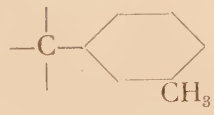
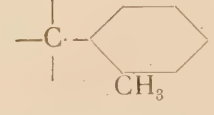
Les amines para-substituées se condensent de préférence en position méta, en présence de l'acide sulfurique ; dans l'acide chlorhydrique, la condensation en position ortho a lieu beaucoup plus difficilement.

Les tableaux I et II montrent la variation des nuances provenant de la plus grande complication dans les molécules et aussi quelques propriétés physiques.

Le tableau III a pour but de montrer les variations de nuances, en fonction des substituants.

TABLEAU I

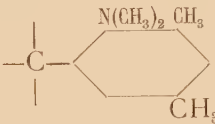
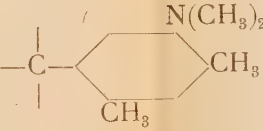
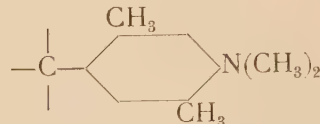
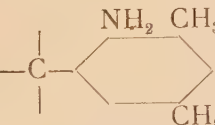
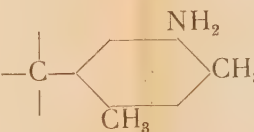
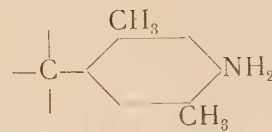
Condensation des diméthyltoluidines, des toluidines, du toluol et de l'aniline avec le tétraméthyldiamido

SOLUTIONS	ortho-		méta-		
	HCl.	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	
Durée de la réaction . Rendement	6 heures 14 % (28)	5 heures 36,4 % (20)	10 1/2 heures 12,2 %	120 heures 3,5 % (30)	18
Formules					
P. F.	144°	113°	118°		
Forme des cristaux .	petits cristaux légèrement jaunâtres	poudre très fine	prismes microscopiques		floc
Nuances	bleu-violet vif	vert-jaunâtre	bleu-violet		bl
Formules	 (27)	 (19)	 (29)		
Nuances	bleu-violet	vert	bleu-violacé		vert fort
P. F.	184°	146°	153° (Riegler), 224° (Gerlinger)		
Formules	 (3)	 (4)	 (2)		
Nuances	vert	vert-jaunâtre	bleu-verdâtre		
P. F.	84-85°	93-94°	102-103°		
Formules	 (7)	 (6)	 (7)		
Nuances	rouge-violacé	vert	rouge-violacé		
P. F.	151-152°	130°	151-152°		

(Les nombres entre parenthèses, à côté des formules, indiquent les numéros des corps dans le tableau III, où la littérature concernant ces corps es

TABLEAU II

Condensation des diméthylxylidines et des xylidines avec le tétraméthyldiamidobenzhydryl

SOLUTIONS	1.3.4.-		1.4.5.-		
	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	
Durée de la réaction .	20 heures	1 heure	3 heures	4 heures	
Rendement	10 %	47 %	64,4 %	20,1 %	
P. F.	115°	135°	150°		
	(13)	(22)		(32)	
Formules					
Forme des cristaux .	flocons jaunes	beaux prismes	fines aiguilles soyeuses		cris
Nuances	bleu	bleu-vert	bleu-violacé		Cette
	(12)	(21)		(31)	
Formules					
Nuances		vert-bleu	bleu-violet		
P. F.	145°	158°	192°		

(Les nombres entre parenthèses, à côté des formules, indiquent les numéros des corps dans le tableau III, où la littérature concernant ces corps est égale

TABLEAU III

Variations de couleur du vert malachite,

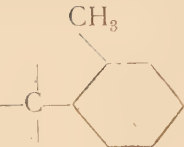
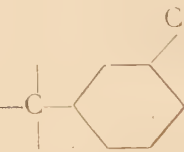
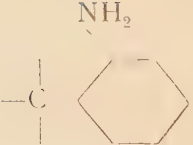
Leucobases	Préparation
(1) 	
(2) 	Condensation de l'aldéhyde o.-toluidique avec la diméthylaniline
(3) 	Condensation de l'aldéhyde m.-toluidique avec la diméthylaniline
(4) 	Condensation de l'aldéhyde p.-toluidique avec la diméthylaniline
(5) 	Par réduction du vert malachite o.-nitré au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique

TABLEAU III

en fonction des différents substituants dans le noyau libre

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
	vert	
P. F. 102-103° Aiguilles blanches facilement solubles dans l'alcool, difficilement solubles dans les autres dissolvants organiques	bleu-verdâtre	P. Gerlinger. Inaug.-Diss. Zürich, 1904.
P. F. 84-85° comme ci-dessus	vert	Ibid.
P. F. 93-94° comme ci-dessus	vert-jaunâtre	Ibid., Hanzlick, Bianchi, B. 32, 1287.
P. F. 134-135° Beaux cristaux incolores contenant du benzène	bleu	O. Fischer, Schmidt, B. 17, 1891.

TABLEAU III (Suite)

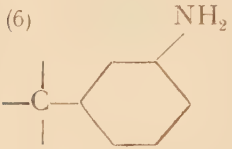
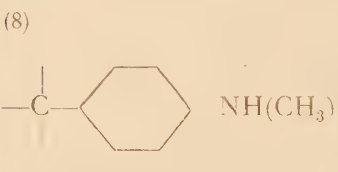
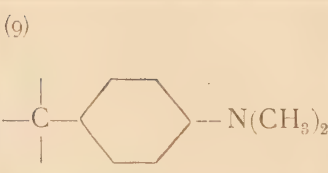
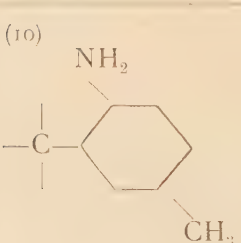
Leucobases	Préparation
(6) 	Par réduction, comme ci-dessus, du dérivé nitré <i>méa</i> .
(7) 	Par réduction, comme ci-dessus, du dérivé nitré <i>para</i> ; de même par condensation de l'hydrol de Michler avec de l'aniline
(8) 	I. En chauffant l'acétyl pentaméthyl-leucaniline $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2.HC.[C_6H_4N(CH_3,CH_3.CO)]$ avec HCl concentré II. De la tétra-méthyl-p.-leucaniline de l'alcool méthylique et HCl
(9) 	De la diméthylaniline et l'éther formique en présence de $ZnCl_2$
(10) 	De l'hydrol de Michler et de la p.-toluidine en présence de HCl

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 130° Aiguilles réunies en sphères	vert	E. et O. Fischer, B. 12, 802; O. Fi- scher, B. 15, 683.
P. F. 151-152° Petits cristaux brillants difficilement solubles dans l'alcool	rouge-violacé	O. Fischer, B. 14, 2529; Noelting, Schwartz, B. 24, 3140; D. R. P. N° 27032.
P. F. 115-116° Aiguilles (dans le benzène)	d'un violet entre le tétra-et hexaméthylviolet	O. Fischer, G. Kör- ner, B. 16, 2907; O. Fischer, Ger- man, B. 16, 709.
P. F. 173° Feuillets brillants inso- lubles dans l'H ₂ O froide; difficilement solubles dans l'alcool froid; facilement dans l'éther, chloroforme, benzène	violet	O. Fischer, G. Kör- ner, B. 17, 99.
P. F. 180° Jolies aiguilles; diffi- cilement solubles dans l'al- cool	vert fortement bleuâtre	E. Noelting, B., 24, 1130.

TABLEAU III (Suite)

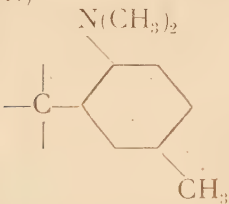
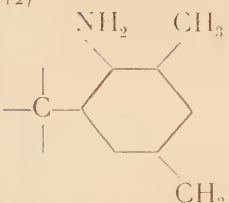
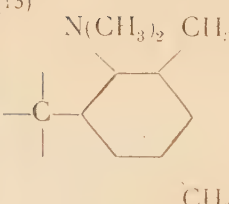
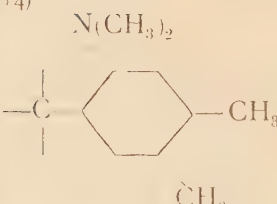
Leucobases	Préparation
(11) 	De l'hydrol de Michler et de la diméthyl-p.-toluidine en présence de HCl
(12) 	De l'hydrol de Michler, as.-m.-xylidine en présence de HCl
(13) 	De l'hydrol de Michler et de la 1.3.4.-diméthyl-xylidine en présence de HCl
(14) 	De l'hydrol de Michler et de la 1.2.4.-diméthyl-xylidine en présence de HCl

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 107° Flocons jaunes (dans l'alcool méthylique) facile- ment solubles dans l'éther et le benzène	bleu-violet	Ce travail.
P. F. 145°		E. Noetting, B. 24, 3135.
P. F. 115° Flocons jaunes difficile- ment solubles dans CH_3OH , facilement solubles dans l'éther	bleu	Ce travail.
P. F. 164° Cristaux jaunes (dans l'éther)		Ce travail.

TABLEAU III (Suite)

Leucobases	Préparation
(15) $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	De l'hydrol de Michler et ψ -cumidine
(16) $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	De l'hydrol de Michler et de la Prehnidine
(17) $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	De l'hydrol de Michler et de la p.-toluidine en présence de H_2SO_4 concentré
(18) $\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	I. De l'hydrol de Michler et de la diméthyl-p.-toluidine en présence de H_2SO_4 concentré II. Par méthylation du précédent au moyen de CH_3J

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 163-164"		E. Noelting, B. 24, 3135.
		Ibid., p. 3134.
P. F. 160" Aiguilles blanches faci- lement solubles dans l'al- cool, l'éther, difficilement solubles dans la ligroïne	vert-bleuâtre	E. Noelting, B. 24, 3127.
P. F. 113" (Ce travail). Feuillets blancs, P. F. environ 100" (Noelting)	vert-bleu	ce travail ; D. R. P. N° 149332 ; E. Noelting, B. 24, 3139.

TABLEAU III (Suite)

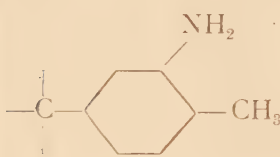
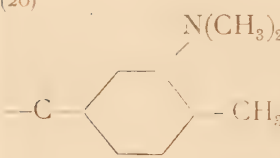
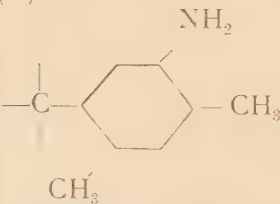
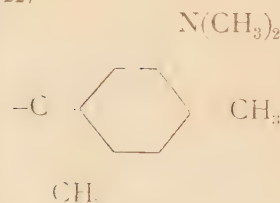
Leucobases	Préparation
(19) 	De l'hydrol de Michler et de l'o.-toluidine en présence de H₂SO₄ concentré
(20) 	De l'hydrol de Michler et de la diméthyl-o.-toluidine en présence de H₂SO₄ concentré
(21) 	De l'hydrol de Michler et de la as.-m.-xylidine en présence de H₂SO₄ concentré
(22) 	De l'hydrol de Michler et de la 1.3.4.-diméthyl-xylidine en présence de H₂SO₄ concentré

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 146° Colonnes microscopi- ques difficilement solubles dans CH_3OH	vert	ce travail. Centr.-Bl. 1900, II, 459.
P. F. 113° Poudre très fine difficile- ment soluble dans CH_3OH	vert-jaunâtre	ce travail.
P. F. 158° Aiguilles blanches	vert-bleu moins bleuâtre que le dérivé de la p.-toluidine	E. Noelling, B. 24, 3134.
P. F. 135° Jolis prismes dans l'éther	bleu-vert moins bleuâtre que le dérivé de la diméthyl- p.-toluidine	ce travail.

TABLEAU III. (Suite)

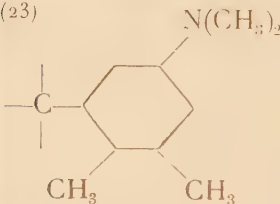
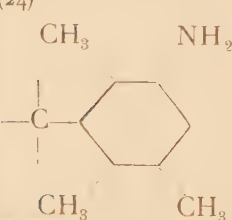
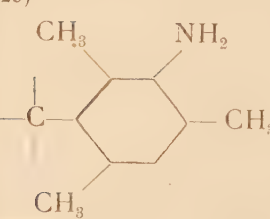
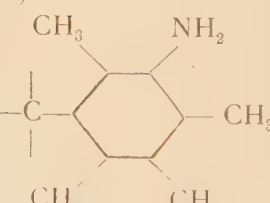
Leucobases	Préparation
(23) 	De l'hydrol de Michler et de la 1.2.4.-diméthyl-xylidine en présence de H_2SO_4 concentré
(24) 	De l'hydrol de Michler et de la ψ-cumidine en présence de H_2SO_4 concentré
(25) 	De l'hydrol de Michler et de la mésidine
(26) 	De l'hydrol de Michler et de de l'iso-duridine

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 185,5° Feuillets fins, microscopiques, soyeux, solubles dans l'éther et dans l'alcool méthylique	bleu foncé	ce travail.
P. F. 132°	vert fortement bleuâtre	E. Noelting, B. 24, 3134.
P. F. 142°	vert-bleu plus bleuâtre que le dérivé de la p.-toluidine	Ibid.
P. F. 157°	vert-bleuâtre moins bleu que le dérivé de la ψ -cumidine	Ibid.

TABLEAU III (Suite)

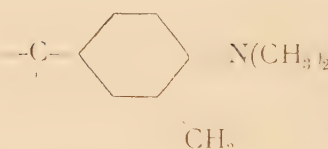
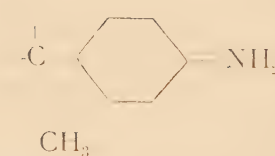
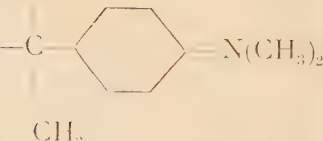
Leucobases	Préparation
(27) 	De l'hydrol de Michler et de l'o.-toluidine en présence de HCl
(28) 	De l'hydrol de Michler et de la diméthyl-o.-toluidine en présence de HCl
(29) 	De l'hydrol de Michler et de la m.-toluidine
(30) 	De l'hydrol de Michler et de la diméthyl-m.-toluidine en présence de HCl. ou de H₂SO₄ concentré

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 181° Poudre finement cristallisée insoluble dans CH_3OH	bleu-violet	ce travail.
P. F. 144° Petits cristaux légèrement jaunes, difficilement solubles dans l'éther	bleu-violet plus vif que le précédent	ce travail.
P. F. 153° (Riegler), 224° (Gerlinger) Aiguilles blanches difficilement solubles dans l'alcool et l'éther, facilement dans l'acétone, benzène et le sulfure de carbone	bleu-violacé	Ch. Riegler, Inaug. Diss., 1892, p. 44, Bâle. P. Gerlinger, Inaug. Diss., Zürich, 1904, p. 66.
P. F. 118° Prismes microscopiques facilement solubles dans l'éther et l'alcool méthylique	bleu-violet	ce travail.

TABLEAU III (Suite)

Leucobases	Préparation
(31) $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	De l'hydrol de Michler et de la p.-xylidine
(32) $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	De l'hydrol de Michler et de la 1.4.5.-diméthyl-xylidine en présence de HCl. ou H₂SO₄ concentré
(33) $ \begin{array}{c} \text{---C---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	De l'hydrol de Michler et de la v.-o.-xylidine

TABLEAU III (Suite)

Propriétés physiques	Nuance du colorant	Littérature
P. F. 192° Cristaux brillants.	bleu-violet	Ch. Riegler, loc. cit., p. 31.
P. F. 150° Aiguilles fines, soyeuses facilement solubles dans l'alcool méthylique à chaud.	bleu-violacé	ce travail. Ch. Riegler, loc. cit., p. 34. (v. ce travail p. 56.)
P. F. 168° Petits cristaux réunis en rosace, facilement solubles dans l'alcool.	bleu	Ch. Riegler, loc. cit., p. 42.

En jetant un coup d'œil sur les tableaux, on peut facilement se rendre compte que le groupement méthylque, en position méta par rapport au carbone fondamental, n'influence aucunement la nuance du colorant. Le rôle que joue ce même groupement CH^3 est au contraire, tout différent suivant qu'il se trouve en position ortho ou para par rapport au carbone fondamental.

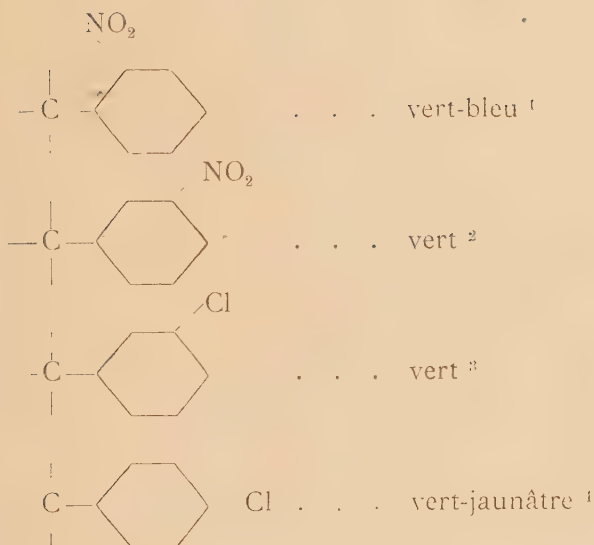
Ainsi, p. ex., le groupe CH^3 , substitué à l'hydrogène dans le noyau non-amidé du vert malachite en position *ortho*, nous donne une nuance à reflets bleus ; tandis que la nuance devient jaunâtre, si ce même groupe CH^3 se trouve en position *para*.

Le vert malachite o.-méthylé peut être appelé un bleu-vert ¹, tandis que le même, p.-méthylé, est plutôt jaunâtre ².

Le groupement CH^3 en lui-même, pris comme substituant non-amidé dans le noyau du vert malachite, se comporte donc comme un *élément acide*.

¹ Paul Gerlinger, Zurich ; Inaug.-Diss., 1904.

² Hanzlick u. Bianchi, Ber. **32**, 1287.



Tout comme les groupes Cl et NO_2 aussi, le groupe CH_3 , substitué en position méta par rapport au carbone méthanique central, n'influence aucunement la nuance du vert malachite.

Comme groupe neutre, le méthyle augmente la stabilité des colorants vis-à-vis des alcalis.

¹ O. Fischer, Ber. **15**, 682. — O. Fischer u. Schmidt, Ber. **17**, 1889.

² E. u. O. Fischer, Ber. **12**, 802.

³ P. Gerlinger, *loc. cit.* 7.

⁴ A. Häsewurm, Ber. **19**, 742.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur les colorants fixés sur les fibres.

Les leucobases ont été oxydées au moyen du chloranile de la façon suivante :

On dissout une partie de la base dans 50 parties d'alcool, en y ajoutant, après dissolution, $\frac{1}{2}$ partie de chloranile. Le tout est chauffé au bain-marie pendant une heure. On distille ensuite l'alcool et traite la masse qui reste par la soude caustique à la température du bain-marie, afin d'éliminer les produits de réduction du chloranile. Après refroidissement, la masse, couleur de bronze, restante est séparée de l'alcali, puis lavée à l'eau par décantation et séchée.

C'est ainsi que nous avons oxydé les 10 leucobases suivantes, obtenues par condensation de l'hydrol de Michler, avec :

- | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|
| 1) O.-toluidine | au moyen de | HCl |
| 2) La même | » | » H_2SO_4 |
| 3) Diméthyl-o.-toluidine | » | » HCl |
| 4) La même | » | » H_2SO_4 |

5) Diméthyl-m.-toluidine	»	»	<u>HCl et H₂SO₄</u> donne dans les deux cas le même produit de con- densation.
6) Diméthyl-p.-toluidine	»	»	H ₂ SO ₄ ¹
7) 1.3.4-diméthylxylidine	»	»	HCl
8) La même	»	»	H ₂ SO ₄
9) 1.4.5-diméthylxylidine	»	»	<u>HClH²SO₄</u> donne dans les deux cas le même produit de con- densation.
10) 1.2.4-diméthylxylidine	H ₂ SO ₄	²	

Le tableau suivant donne la solubilité des colorants ci-dessus indiqués :

¹ Le rendement en produit de condensation de la diméthyl-p.-toluidine avec l'hydrol en présence de HCl ayant été très faible, il nous a été impossible de préparer le colorant.

² La leucobase obtenue de la 1. 2. 4-diméthylxylidine et de l'hydrol en présence de HCl ne se laisse oxyder ni par le chloranile ni par le peroxyde de plomb.

TABLEAU IV

Colorants obtenus par oxydation des leucobases préparées en partant de l'hydrol et de la :	Solubilité dans :				
	Eau	Ac. acétique	Alcool	Ether	Benzine
O.-toluidine, HCl	bouillante, peu soluble	très facil.	très facil.		
la même, H ₂ SO ₄	insoluble	» soluble	soluble	insoluble	insoluble
O.-diméthyltoluidine, HCl	bouillante, peu soluble	»	»	»	»
la même, H ₂ SO ₄	insoluble	»	»	»	»
m.-diméthyltoluidine	»	»	»	peu soluble	soluble
p.-diméthyltoluidine H ₂ SO ₄	soluble	»	»	insoluble	insoluble
1.3.4.-diméthylxylidine, HCl	insoluble	»	»	soluble	soluble
la même, H ₂ SO ₄	»	»	»	»	»
1.4.5.-diméthylxylidine	soluble	»	»	insoluble	insoluble
1.2.4.-diméthylxylidine H ₂ SO ₄	insoluble	»	»	soluble	soluble

Pour les épreuves du colorant, nous nous sommes servi de coton préalablement mordancé au tannin. La teinture (1 %) a été effectuée de la façon suivante :

0,1 gr. de colorant a été dissous dans 5 cm³ d'acide acétique à 40 %; la solution a été diluée d'eau jusqu'à 1 litre. On introduit 10 gr. de coton mordancé au tannin dans ce bain, d'abord à froid, puis en chauffant lentement jusqu'à 90°, et en remuant toujours; ainsi le bain est complètement épuisé. Après refroidissement, le coton ainsi teint est soigneusement lavé, puis séché. Des petites bandelettes de toile de coton, ainsi teintées avec ces colorants, ont été éprouvées (d'après Gnehm) par les réactifs suivants :

- 1) Acide sulfurique concentré ;
- 2) Acide sulfurique à 10 % ;
- 3) Acide chlorhydrique concentré ;
- 4) Acide chlorhydrique à 10 % ;
- 5) Acide nitrique au poids spécifique 1,3 ;
- 6) Ammoniaque au poids spécifique 0,95 ;
- 7) Soude caustique, à 10 % ;
- 8) Une solution réductrice de 50 gr. de chlorure stanneux, 50 gr. d'acide chlorhydrique concentré et 100 gr. d'eau. Les échantillons ont été trempés ou tenus seulement quelques instants dans les différents bains.

En outre, la solidité aux acides a été essayée d'après Lehne (Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe) avec de l'acide acétique à 8° B. (40 %) en laissant les échantillons 20 minutes dans le bain.

La résistance à l'action du chlore a été de même examinée d'après Lehne :

On prépare une solution d'hypochlorite de chaux à 5° Beaumé. Les échantillons sont trempés dans un mélange de 1 partie de cette solution avec 5 p. d'eau, puis séchés à l'étuve à 100°.

Pour éprouver leur résistance aux influences atmosphériques, à la lumière, etc., les échantillons ont été laissés 15 jours exposés au soleil et aux intempéries.

Le tableau suivant donne un aperçu général des résultats de ces différents essais.

Comme on peut le voir par ce tableau, les colorants sont très résistants aux différents réactifs employés, à l'exception de l'acide nitrique.

Par contre, les intempéries, la lumière, et principalement l'exposition directe au soleil les attaquent très fortement.



c. = coton. — ap. l. = après lavage. — s. = solution = liquide restant. — En d. = en diluant cette solution. — cl. pr. = couleur primitive.

Colorantes et nuances	H ₂ SO ₄ conc.	H ₂ SO ₄ à 10 ⁰ / ₀	HCl conc.	HCl à 10 ⁰ / ₀	HNO ₃ (1.3)	CH ₃ COOH. à 40 ⁰ / ₀	NH ₃ (0.95)	
O. — toluidine HCl bleu-violet	c. = brun ap. l. = reprend sa couleur primitive s. = brun-jaunâtre en d. = bleu	c. = un peu plus clair s. = jaune en d. = vert-bleu	c. = rouge brique ap. l. = cl. pr. s. = jaune foncé en d. = vert-bleu	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune en d. = verdâtre	c. = brun ap. l. = bleu-gris s. = jaune en d. = vert-bleu	c. = un peu plus clair s. = violet	Sans influence	c. = s. = ap. l. = s. =
O. — diméthyl-toluidine HCl bleu-violet (plus vif que le précédent)	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Idem	
O. — toluidine H ₂ SO ₄ vert	c. = brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = plus jaunâtre s. = jaune en d. = verdâtre	c. = rouge ap. l. = jaunâtre s. = jaune	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune-brun ap. l. = vert-gris s. =	c. = plus jaunâtre s. = vert-bleu	Idem	c. = s. =
O. — diméthyl-toluidine, H ₂ SO ₄ vert plus jaunâtre et plus vif que le précédent	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	c. = rouge-brun ap. l. = comme ci-dessus s. = d'abord rouge-brun, puis incolore	Comme ci-dessus	Idem	
m. — diméthyl-toluidine bleu-violet	c. = jaune ap. l. = d'abord vert, puis bleu s. = jaune	c. = vert ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = vert sale ap. l. = vert-bleu s. = vert en d. = bleu	c. = la teinte rouge a disparu s. = bleu	Idem	
p. — diméthyl-toluidine, H ₂ SO ₄ vert-bleu	c. = jaune ap. l. = cl. pr. s. = jaune (un peu plus vif)	c. = vert ap. l. = cl. pr. s. = jaune	Comme ci-dessus	Comme ci-dessus	c. = jaune sale ap. l. = vert s. = vert	c. = plus vif s. = bleu	Idem	
1. 3. 4. — diméthyl-xyli- dine, HCl bleu	c. = jaune ap. l. = d'abord brun, puis cl. pr. s. =	Sans influence visible	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = brun-gris ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune-verdâtre s. = légèrement jaunâtre	Sans influence	Idem	
1. 3. 4. — diméthyl-xyli- dine, H ₂ SO ₄ bleu-vert	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = vert ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = rouge-jaune ap. l. = cl. pr. (plus clair) s. = jaune	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = brun ap. l. = jaune-verdâtre s. = jaune	c. = cl. pr., plus vif s. = bleu	Idem	c. = s. =
1. 4. 5. — diméthyl-xyli- dine bleu-violacé	c. = jaune ap. l. = vert, puis bleu s. = jaune	c. = vert ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune-brun ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = jaune ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = vert sale ap. l. = vert-jaune s. = vert. En d. = bleu	c. = teinte rouge a disparu s. = bleu	c. = plus rouge s. = incolore	
1. 2. 4. — diméthyl-xyli- dine, H ₂ SO ₄ bleu-foncé	c. = brun-rouge ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = vert ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = rouge ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = brun-jaune ap. l. = cl. pr. s. = jaune	c. = vert sale ap. l. = jaune-verdâtre s. = vert sale en d. = bleu	c. = plus clair s. = bleu	Idem	

CURRICULUM VITAE

Alexandre Kolenew, né en 1875, à Samara (Russie), a fait ses études classiques au Gymnase de sa ville natale. Après avoir subi, en 1892, l'examen d'entrée pour l'école d'agriculture de Krasnoufinsk (section technique), il y suivit les cours pendant quatre ans. En 1899, il fut immatriculé à la Faculté des Sciences de Berlin, où il resta pendant six semestres, puis en 1903 à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne. En été 1904, il a été inscrit comme étudiant à l'Université de Fribourg où il passa en janvier 1908, son examen oral de doctorat.

Durant ses études, il a suivi les cours et fréquenté les laboratoires de MM. les professeurs : Van t' Hoff, E. Fischer, Buchner, Laudolt, Jahn, Gabriel, Rosenheim, Brunner, Dufour, Bistrzycki, Kowalski, Ursprung, Thierry, Gockel.

A tous ses professeurs très honorés, il offre l'expression de sa profonde reconnaissance.



